

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MINERALIZACIÓN COMPLETA DE UNA  
MEZCLA DE METRONIDAZOL, LEVOFLOXACINO  
Y KETOROLACO MEDIANTE FOTO ELECTRO-FENTON  
EMPLEANDO CÁTODOS DE CARBÓN MESOPOROSO**

Por:

**ISRAEL ANGEL LARRALDE PIÑA**

**Cómo requisito paracial para obtener el grado de:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**MONTERREY, N.L., A JULIO DE 2021**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**MINERALIZACIÓN COMPLETA DE UNA MEZCLA DE  
METRONIDAZOL, LEVOFLOXACINO Y KETOROLACO MEDIANTE  
FOTO ELECTRO-FENTON EMPLEANDO CÁTODOS DE CARBÓN  
MESOPOROSO**

No de folio: 03-101665QAA-19-022

Por:

Biól. Israel Angel Larralde Piña

**CÓMO REQUISITO PARACIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
ANALÍTICA AMBIENTAL**

**Director de tesis:**

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

---

Laboratorio de fotocatalisis, Facultad De Ciencias Químicas, División de Estudios de  
Posgrado, Monterrey N.L

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**MINERALIZACIÓN COMPLETA DE UNA MEZCLA DE METRONIDAZOL,  
LEVOFLOXACINO Y KETOROLACO MEDIANTE FOTO ELECTRO-FENTON  
EMPLEANDO CÁTODOS DE CARBÓN MESOPOROSO**



---

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz  
Presidente

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

---

Dra. María Aracely Hernández Ramírez

---

Dra. Leonor María Blanco Jerez

---

Dra. María de Lourdes Maya Treviño

---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
Sub directora de estudios de posgrado

**DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo va dedicado a la memoria de mi padre Eugenio Larralde Hernández (1960-2017), quien me enseñó a luchar por mis sueños y nunca darme por vencido. A pesar de no estar presente conmigo para compartir este logro, siempre estaré agradecido por su apoyo incondicional.

A mi madre Susana Isabel Piña Escamilla; mi motor, mi inspiración. Le Agradezco por haberme apoyado desde el inicio hasta el final de este proyecto.

A mis hermanos Eugenio Karim Larralde Piña y Mizzden Lizeth Larralde Piña, quienes siempre estuvieron conmigo dándome buenos deseos.

Mis más sinceros agradecimientos a mi asesor y co-asesora de tesis, Edgar Jocsan Ruiz Ruiz y Minerva Villanueva Rodríguez por el apoyo moral, económico y profesional brindado desde el inicio del proyecto hasta el final de este.

A todos mi sinodales que leyeron este trabajo y lo aprobaron, gracias.

A los compañeros y maestros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, por su tiempo invertido en la resolución de las dudas que iban surgiendo sobre la marcha.

A mis amigos (<<Los brothers>>), gracias por su apoyo.

<<El éxito es la capacidad de ir de fracaso en fracaso sin perder el entusiasmo>>

-Winston Churchill

Julio, 2021

CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Marco teórico .....	5
1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) .....	5
1.1.2 Procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) .....	6
1.1.2.1 Oxidación anódica (OA) .....	6
1.1.2.2 Electro-Fenton .....	7
1.1.2.3 Foto electro-Fenton.....	8
1.1.2 Reacción de reducción de oxígeno .....	9
1.2. Antecedentes .....	12
1.2.1. Degradación de fármacos mediante PEAO.....	12
1.2.2. Aplicación de electrodos de difusión en la degradación de contaminantes emergentes .....	13
1.2.3. Degradación de MET-LEV-KET mediante PAO .....	14
1.3. Análisis crítico .....	16
1.4. Aportación científica.....	18
1.5. Hipótesis .....	18
1.6. Objetivo general.....	18
1.6.1. Objetivos específicos .....	18
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>20</b>
<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>20</b>
2.1. Reactivos.....	20
2.2. Material y equipo .....	21
2.3. Desarrollo de los cátodos de CM.....	22
2.4. Experimental .....	24
2.4.1. Síntesis y cuantificación del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
2.4.2. Determinación cromatográfica de la mezcla de fármacos MET-LEV-KET .....	25
2.4.2.1. Degradación de la mezcla MET-LEV-KET .....	25

2.4.3. Carbón Orgánico Total (COT).....	25
2.4.4. Análisis de los productos de degradación.....	26
2.5. Caracterización del carbón mesoporoso .....	27
2.6. Evaluación del efecto de la matriz.....	27
2.7. Disposición de los residuos.....	28
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>29</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
3.1. Cuantificación de la producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por los cátodos de CM .....	29
3.2. Caracterización del CM .....	33
3.2.1. Caracterización estructural por fisisorción de nitrógeno BET.....	33
3.2.2. Caracterización morfológica por difracción de rayos X.....	36
3.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
3.3. Método cromatográfico para la separación de MET-LEV-KET .....	39
3.4. Degradación de MET-LEV-KET.....	43
3.5. Mineralización de MET-LEV-KET.....	50
3.5.1. Eficiencia corriente de mineralización de MET-LEV-KET .....	54
3.6 Análisis de los subproductos de degradación .....	57
3.6.1 Ácidos carboxílicos de cadena corta.....	57
3.6.2. Iones inorgánicos .....	60
3.7. Evaluación del efecto de la matriz.....	63
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>66</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>66</b>
<b>APÉNDICE 1 .....</b>	<b>68</b>
<b>ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y CURVAS DE CALIBRACIÓN.....</b>	<b>68</b>
Espectrofotometría de UV-Vis .....	69
Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) .....	72
Cromatografía de exclusión iónica .....	75
Cromatografía de Intercambio iónico .....	79
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>80</b>

ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los procesos avanzados de oxidación .....	5
<b>Tabla 2.</b> Lista general de las RRO con sus respectivos potenciales estándar.....	9
<b>Tabla 3.</b> Lista de reactivos utilizados en el desarrollo de los cátodos de CM y la mineralización de MET-LEV-KET. ....	20
<b>Tabla 4.</b> Material y equipo utilizados en el desarrollo de los cátodos de CM y mineralización de MET-LEV-KET.....	19
<b>Tabla. 5.</b> Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acumulado en 180 min de electrólisis por los cátodos de CM.....	32
<b>Tabla 6.</b> Propiedades texturales del CM.....	36
<b>Tabla 7.</b> Condiciones cromatográficas finales en la separación de MET-LEV-KET.....	40
<b>Tabla 8.</b> Parámetros cromatográficos obtenidos del cromatograma de MET-LEV-KET ...	42

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1.</b> Estructura de a) metronidazol, b) levofloxacin y c) ketorolaco; <b>Error! Marcador no definido.</b>	
<b>Fig. 2.</b> Electrodo de difusión de aire de CM. ....	23
<b>Fig. 3.</b> a) Producción de $\text{H}_2\text{O}_2$ por los cátodos de CM; b) eficiencia de corriente en la producción de $\text{H}_2\text{O}_2$ en $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3 aplicando 0.1, 0.2 y 0.3 A. ....	31
<b>Fig. 4.</b> A) Isoterma de adsorción-desorción del CM y b) distribución del tamaño de poro del CM ..... <b>Error! Marcador no definido.</b>	
<b>Fig. 5.</b> Patrón de difracción del CM. ....	37
<b>Fig. 6.</b> Micrografías del electrodo de CM: a) película rugosa a 70x; b) partículas nanométricas a 20, 000x y c) tamaño película soportada sobre la malla a 500x.....	38
<b>Fig. 7.</b> Micrografías del electrodo de CM: a) nuevo a 50x; b) usado en dos ciclos de electrólisis a 50x .....	39
<b>Fig. 8.</b> Cromatograma de MET-LEV-KET: 315 nm, en columna C18, fase móvil Acetonitrilo: agua pH 3 a $1 \text{ ml L}^{-1}$ .....	41
<b>Fig. 9.</b> Prueba Adsorción de MET-LEV-KET utilizando CM en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3.....	44
<b>Fig. 10.</b> Fotólisis de MET-LEV-KET en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3 a $65 \text{ W m}^{-2}$ .....	45
<b>Fig. 11.</b> Degradación de MET-LEV-KET mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3 aplicando 0.1 A .....	46
<b>Fig. 12.</b> Degradación de MET-LEV-KET mediante EF en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3 aplicando, con $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}$ 0.1 A.....	47
<b>Fig. 13.</b> Degradación de MET-LEV-KET mediante FEFS en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3, con $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}$ aplicando 0.1 A, a $65 \text{ W m}^{-2}$ .....	49
<b>Fig. 14.</b> Mineralización de MET-LEV-KET mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF, FEFS en $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3 aplicando 0.1 A.....	51
<b>Fig. 15.</b> Decoloración de la solución después de 120 min de reacción mediante FEFS .....	53
<b>Fig. 16.</b> Eficiencia corriente de mineralización de MET-LEV-KET ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEFS a 0.1 A .....	56
<b>Fig. 17.</b> Espectro de absorción del Metronidazol ( $\lambda = 200\text{-}800 \text{ nm}$ ) en $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ....	69
<b>Fig.18.</b> Espectro de absorción del levofloxacin ( $\lambda = 200\text{-}800 \text{ nm}$ ) en $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ....	70
<b>Fig. 19.</b> Espectro de absorción del ketorolaco ( $\lambda = 200\text{-}800 \text{ nm}$ ) en $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	70
<b>Fig. 20.</b> Curva de calibración del $\text{H}_2\text{O}_2$ a $\lambda = 410 \text{ nm}$ .....	71



<b>Fig. 21.</b> Curva de calibración del levofloxacino a 299 nm, en columna C <sub>18</sub> , fase móvil Acetonitrilo:Agua pH 3, ácido fórmico 10% a 1 ml L <sup>-1</sup> .....	72
<b>Fig. 22.</b> Curva de calibración del metronidazol a 315 nm, en columna C <sub>18</sub> , fase móvil Acetonitrilo:Agua pH 3, ácido fórmico 10% a 1 ml L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Fig. 23.</b> Curva de calibración del ketorolaco a 315 nm, en columna C <sub>18</sub> , fase móvil Acetonitrilo:Agua pH 3, ácido fórmico 10% a 1 ml L <sup>-1</sup> .....	74

## NOMENCLATURA

- ❖ AINE: Antinflamatorio no esteroideo
- ❖ CM: Carbón mesoporoso
- ❖ CI: Carbón inorgánico
- ❖ COT: Carbono orgánico total
- ❖ DDB: Diamante dopado con boro
- ❖ DRX: Difracción de Rayos X
- ❖ ECM: Eficiencia corriente de mineralización
- ❖ EDA: Electrodo de difusión de aire
- ❖ EDG: Electrodo de difusión de gas
- ❖ EF: Electro-Fenton
- ❖ ENH: Electrodo normal de hidrógeno
- ❖ FEFS: Foto electro-Fenton solar
- ❖ FOs: Fluoroquinolonas
- ❖ HPLC: Cromatografía de líquidos de alta resolución
- ❖ KET: Ketorolaco
- ❖ LEV: Levofloxacino
- ❖ MET: Metronidazol
- ❖ OA: Oxidación anódica
- ❖ OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Oxidación anódica-peróxido de hidrógeno
- ❖ PAO: Procesos avanzados de oxidación
- ❖ PEO: Procesos electroquímicos avanzados de oxidación

- ❖ RRO: Reacción de reducción de oxígeno
- ❖ SEM: Microscopía electrónica de barrido
- ❖ UV-Vis: Ultravioleta-Visible

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

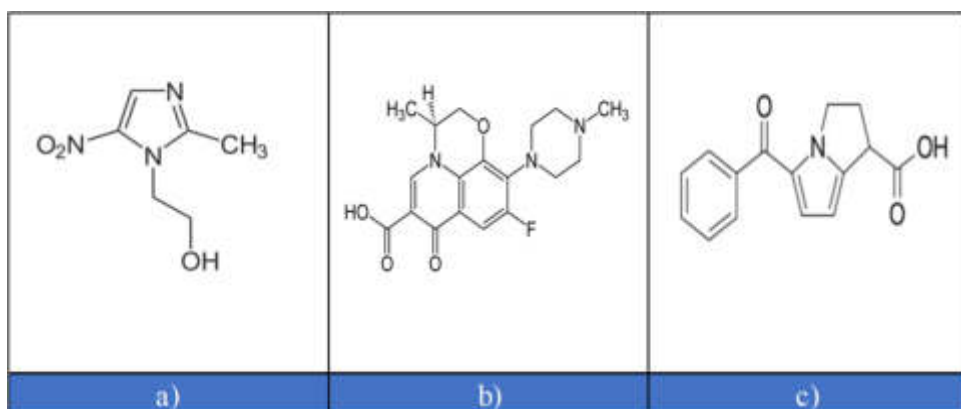
El agua es un recurso indispensable para el desarrollo humano y para la vida en general y por ello ha sido objeto de numerosas investigaciones científicas con el fin de encontrar alternativas para su constante recuperación y descontaminación. Entre las causas principales de la contaminación del agua están las actividades antropogénicas, como el impacto del crecimiento industrial, las actividades domésticas, agricultura y ganadería, los cuales generan descargas de diversos contaminantes [1].

Los contaminantes adquieren mayor importancia cuando estos no pueden ser degradados completamente con los tratamientos convencionales en las plantas tratadoras de aguas residuales (PTAR). Comúnmente, estos contaminantes presentan una estructura química muy estable y suelen ser tóxicos para los organismos acuáticos e incluso son resistentes al tratamiento microbiológico en las plantas de tratamiento; por lo tanto, son altamente persistentes en el medio ambiente. A este tipo de contaminantes, se les denomina contaminantes emergentes [2]. Estos contaminantes son continuamente descargados en el medio ambiente y pueden presentarse en concentraciones en el orden de ng/L a µg/L, por lo que pueden pasar desapercibidos o no ser detectados, con la posibilidad incluso de llegar al agua potable. Entre este tipo de compuestos se encuentran los pesticidas, compuestos industriales, productos de cuidado personal, hormonas esteroideas, colorantes, drogas, fármacos, entre otros [3].

Dentro del grupo de los fármacos, los antibióticos y los analgésicos destacan por su elevada presencia en cuerpos de agua. A nivel mundial, su presencia está ligada directamente con su consumo tanto humano, como veterinario. En el caso de nuestro país, se estima que el 86% de la población mexicana se automedica de acuerdo con el estudio reciente “*La automedicación en México 2019*”; publicado por la Doctoralia, siendo los analgésicos el primer lugar de medicamentos consumidos por la población y los antibióticos el segundo lugar [4,5]. Por otro lado, se sabe que gran parte de los medicamentos ingeridos no son metabolizados en el organismo, por lo que son

desechados tal y como se ingirieron a través de las heces y orina, o bien en forma de metabolitos potencialmente más estables o tóxicos. La acumulación de estos contaminantes genera la liberación de residuos y/o derivados que eventualmente provocan alteraciones en los ciclos reproductivos, disminución del oxígeno disuelto, pérdida de hábitats, inducción a la resistencia bacteriana, entre otros problemas [6–8].

Dentro del gran número de compuestos farmacéuticos catalogados como contaminantes emergentes, en este proyecto se seleccionó al metronidazol (MET), levofloxacinó (LEV) y ketorolaco (KET), cuyas estructuras aparecen la Figura 1.



**Fig. 1.** Estructura de a) metronidazol, b) levofloxacinó y c) ketorolaco.

El metronidazol (2-(2-metil-5- nitro-1H-imidazol-1-il) etanol,  $C_6H_9N_3O_3$ ), mostrado en Fig. 1-a, es un antibiótico-antiparasitario del grupo de los nitroimidazoles utilizado para el tratamiento de infecciones en el tracto digestivo, vías urinarias, hígado, piel, entre otros. Debido a su doble funcionalidad, el uso de este fármaco es muy recurrente, con una dosis de hasta 4 veces por día durante 10 días [9]. Su excreción se da de un 80 a un 95% a través la orina y heces fecales; es decir que no se metaboliza completamente por el cuerpo, por lo que es frecuente encontrarlo en el ambiente. Por otro lado, debido a su potencial mutagénico y a su estabilidad en al agua ( $9.5 \text{ g dm}^{-3}$ ), no es posible llevar a cabo su remoción por tratamientos convencionales [9,10].

Por su parte, el levofloxacin (Ácido (-)-(*S*)-9-fluoro-2,3-dihidro-3-metil-10-(4-metil-1-piperazinil)-7-oxo-7H-pirido [1,2,3-de]-1,4-benzoxazina-6-carboxílico), es un antibiótico de amplio espectro del grupo de las fluoroquinolonas (FQs), (Fig. 1-b), los cuales son un grupo de antibióticos predominantes detectados en el agua [11]. Este antibiótico es utilizado para el tratamiento de enfermedades causadas principalmente por bacterias aerobias con una dosis de hasta 2 veces por día durante 14 días y con un porcentaje de excreción del 70% vía renal [12]. A diferencia del MET, no se han reportado propiedades mutagénicas ni carcinogénicas; sin embargo, se ha reportado que en altas dosis puede ocasionar rupturas en los tendones, así como alteraciones dermatológicas y neuronales [13].

Por otro lado, el ketorolaco (5-Benzoil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-ácido carboxílico) es un analgésico antiinflamatorio no esteroideo (AINE), comúnmente usado como antipirético, analgésico y antiinflamatorio (Fig. 1-c). A diferencia del LEV y MET, el KET es un fármaco de libre venta utilizado en dosis cada 4 a 5 h por 5 días, ya que el exceso en su consumo puede ocasionar problemas cardíacos [14]. Su excreción a través del cuerpo se da en un 93% vía renal y se le ha encontrado en cuerpos de agua en concentraciones en el rango de 0.013 a 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  [15]. No obstante, se ha reportado que a concentraciones en el rango de 1 a 60  $\text{mg L}^{-1}$  puede causar muerte celular especialmente en el hígado, cerebro y sangre [15,16].

Como alternativa viable para la degradación de este tipo de contaminantes, se han evaluado los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales están basados en la generación de radicales libres de hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) que reaccionan de manera no selectiva con una amplia gama de compuestos orgánicos provocando su degradación e incluso su mineralización [17,18]. Dentro de los PAO, destacan los procesos electroquímicos como el electro-Fenton (EF), foto electro-Fenton (FEF) y la oxidación anódica, los cuales pueden generar *in situ* las especies oxidantes de forma directa o indirecta en el medio, a través de la aplicación de una corriente eléctrica. En la OA los radicales  $\bullet\text{OH}$  son generados a través de la descarga del agua, requiriéndose materiales de electrodos no activos como el diamante dopado con boro (DDB) [10]. Este proceso

anódico comúnmente se acopla con el proceso EF, el cual es un proceso que involucra reacciones catódicas para tomar mayor ventaja de la corriente que pasa a través del sistema.

Los tratamientos que se basan en la reacción de Fenton implican la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar los radicales libres, reacciones que por lo general se dan en el seno de la solución (Ecuación 2). El proceso electro-Fenton requiere de la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que se obtiene por la reducción parcial del oxígeno en medio acuoso; cabe mencionar, que se requieren condiciones ácidas para la formación de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ecuación 3). Por otro lado, para que se lleve a cabo esta reacción de manera eficiente se requieren cátodos de materiales carbonáceos [19].

Los materiales carbonáceos seleccionados como cátodos en el proceso electro-Fenton generalmente son electrodos de grafito, tela de carbón y fieltro de carbón ya que tienen la capacidad de reducir el  $\text{O}_2$  por la vía de 2 electrones con la consecuente formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio ácido. Entre estos materiales se ha estudiado, el carbón mesoporoso el cual presenta una gran área superficial que proporciona un alto número de sitios activos en los cuales se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno mejorando de esta manera la generación *in situ* del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , además incrementa la degradación de contaminantes orgánicos debido a su naturaleza adsorbente [19][20].

Bajo este contexto, el objetivo de este trabajo consiste en mineralizar por completo una mezcla de metronidazol, levofloxacino y ketorolaco (MET-LEV-KET) mediante foto electro-Fenton utilizando electrodos de difusión de aire a base de carbón mesoporoso comercial.

## 1.1. Marco teórico

### 1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los PAO son un grupo de procesos utilizados en el tratamiento de aguas que implican una serie de reacciones químicas que inducen la generación de especies de alto poder oxidante, como los son los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Tales especies, debido a su característica oxidante, poseen la capacidad de degradar un amplio rango de contaminantes emergentes [21]. El radical libre  $\cdot\text{OH}$  posee un potencial de 2.80 V vs el potencial del electrodo estándar de hidrógeno *ENH*, sólo por debajo del flúor (3.03 V). Esta característica le brinda la capacidad de actuar de manera no selectiva y llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos y eventualmente lograr la mineralización de estos dando paso a su conversión en  $\text{CO}_2$  y agua. [21,22].

Los PAO se pueden dividir en dos grupos, los procesos homogéneos y los heterogéneos, los cuales involucran diversas reacciones para la generación de especies de alto poder oxidante mediante reacciones fotoquímicas o electroquímicas. En la Tabla 1 se enlistan los grupos de PAO de mayor importancia.

**Tabla 1.** Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [23]

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonificación en medio alcalino	Fotólisis del agua en un Ultravioleta-vacío
( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	(UVV)
Ozonificación con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y relacionados	Foto-Fenton y relacionados
Oxidación electroquímica	UV/ $\text{O}_3$
Radiólisis $\gamma$ , tratamiento con haz de electrones	Ferrioxolato y otros complejos con $\text{Fe}^{3+}$
Plasma no térmico	UV/periodato
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea
Oxidación en agua sub- y supercrítica	

Los PAO han



sido objeto de numerosas investigaciones, de manera que puedan llevarse *ex situ*, para mejorar los procesos y conseguir mejores resultados en la degradación de contaminantes, debido a que poseen alta versatilidad para poder emularse a una escala de laboratorio [24].

Dentro de los procesos mencionados en la tabla anterior, se derivan los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO), los cuales utilizan reacciones electroquímicas para la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$ . Estos procesos se basan en la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la reacción de Fenton o bien en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  a través de la electrólisis de agua, como se mencionó anteriormente en la sección de introducción y son el objeto de estudio para este trabajo.

### **1.1.2 Procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO)**

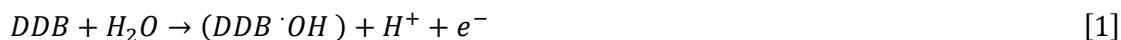
#### **1.1.2.1 Oxidación anódica (OA)**

Dentro de los PEAO como alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, se encuentra la oxidación electroquímica u oxidación anódica (OA), llamada así debido a que la degradación de los contaminantes tiene lugar en el ánodo, en este proceso se producen los radicales  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del electrodo [25].

La OA se lleva acabo de mejor manera en electrodos que poseen amplia superficie para la adsorción de radicales libres, que generalmente son sometidos a un proceso de dopaje para conseguirlo. A este tipo de electrodos se les denomina “no activos” y un ejemplo común es el electrodo de diamante dopado con boro (DDB); el cual, debido a sus características como su baja capacitancia, alta estabilidad electroquímica y amplia ventana de potencial, ha sido evaluado la degradación de diversos contaminantes emergentes [26,27]

El mecanismo general de la generación de radicales sobre el electrodo de DDB se muestra en la Ecuación 1, donde por medio de reacciones de electrólisis se promueve la formación de una radical libre con débil adsorción sobre la superficie del electrodo

(DDB•OH) el cual de manera no selectiva reacciona con la materia orgánica logrando su transformación a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [27].



### 1.1.2.2 Electro-Fenton

Como se había mencionado anteriormente, la reacción de Fenton consiste en la obtención de radicales •OH a través de la reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con Fe<sup>2+</sup> en medio ácido, generalmente pH 3 (Ecuación 2) [28,29]



En el caso de electro-Fenton (EF) el peróxido de hidrógeno es generado electroquímicamente vía de 2 e<sup>-</sup> a través de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre la superficie del cátodo (Ecuación 3) [30].



El proceso EF además de presentar la ventaja de la electro-generación del reactivo, también aumenta considerablemente la oxidación de los compuestos orgánicos, ya que es capaz de regenerar el Fe<sup>2+</sup> mediante la reducción del Fe<sup>3+</sup>, producto de la reacción de Fenton (Ecuación 4) [31]. De esta manera se intensifica la producción de radicales •OH al no depender del agotamiento de ningún reactivo que intervenga en la reacción global.

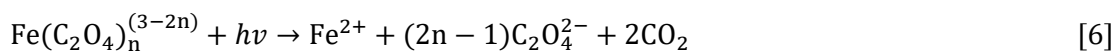


### 1.1.2.3 Foto electro-Fenton

Adicionalmente, el proceso de EF se puede mejorar haciendo incidir luz UV proveniente de lámparas o de la radiación solar natural logrando incrementar la parcial mineralización de los contaminantes; a este proceso se le conoce como foto electro-Fenton (FEF) [23, 24].

Durante la degradación con contaminantes orgánicos con el proceso EF se producen ciertas especies como  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , los cuales en presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta forman complejos dando origen a los compuestos  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilato ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)}$ ). En ausencia de radiación UV, estas especies son muy estables y su degradación es muy lenta, ya que las reacciones de Fenton no las afectan. Esta acumulación de complejos no permite la completa mineralización de los compuestos orgánicos [24].

Sin embargo, cuando el proceso es sometido a fuente de radiación UV o luz natural, la especie  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  es fotolizada, para dar paso a la generación de un radical libre  $\cdot\text{OH}$ , además de la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  como producto como se indica en la Ecuación 5. De esta manera se promueve un proceso autocatalítico. Otra de las contribuciones de la radiación es mediante la fotólisis de los complejos de  $\text{Fe}(\text{III})$  carboxilato, logrando su conversión hasta  $\text{CO}_2$ , generando como producto el  $\text{Fe}^{2+}$  (Ecuación 6) [32].



### 1.1.2 Reacción de reducción de oxígeno

Dentro de procesos EF y FEF es indispensable la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya que de este reactivo depende la formación de radicales libres y la formación de esta especie dependerá directamente del material del cual esté construido el cátodo con el que se esté trabajando. La generación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en EF y FEF se da a través de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), como se mencionó anteriormente [33].

La RRO se lleva a cabo por dos mecanismos; el primero de ellos involucra la transferencia de  $4 e^-$  y que da como resultado final el agua, a esta reacción también se le denomina reducción directa o disociativa. El segundo mecanismo, se da vía  $2 e^-$ , de acuerdo con la Ecuación 3; sin embargo, una vez formado el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eventualmente puede aceptar  $2 e^-$  más hasta formar agua. Esta reacción recibe el nombre de reducción incompleta o asociativa. Siendo esta última la indicada para llevarse a cabo en los procesos de EF y FEF [25].

En condiciones estándar la RRO puede originar diferentes tipos de intermediarios que dependen de varios factores como el material del electrodo, composición del electrolito soporte, tipo de catalizador, entre otros. En la Tabla 2 se muestra de manera general las diferentes RRO en condiciones ácidas y alcalinas de la disolución, así como sus potenciales estándar vs *ENH* [34].

**Tabla 2.** Lista general de las RRO con sus respectivos potenciales estándar.

Medio	Reacción	$E^\circ$	Número
Ácido	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.229	[7]
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.70	[8]
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.76	[9]
Alcalino	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401	[10]
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.065	[11]
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.867	[12]

Diversos estudios han demostrado que los materiales de naturaleza carbonácea como grafito, carbón activado, carbón mesoporoso, grafeno, entre otros, pueden

llevar a cabo la vía asociativa para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio ácido [35–37]. El mecanismo que ocurre en este tipo de materiales se describe en las ecuaciones 13-17 [38].



El oxígeno se adsorbe en la superficie del material y debe viajar de un sitio no activo hasta un sitio activo para poder reducirse. Para expresar que la especie está adsorbida se utiliza el subíndice “*ads*”, en el caso de los corchetes se utilizan para expresar que la especie está dentro de un sitio no activo; por lo tanto, aquellas especies que no están expresadas en corchetes es porque están dentro de un sitio activo en el material. Dicho ejemplo se puede apreciar mejor en la ecuación 8 [38].

Existen diferentes tipos naturaleza carbonácea que han sido utilizado en numerosas investigaciones en la degradación de contaminantes emergentes, un ejemplo de ellos son los materiales de carbón mesoporoso, que a continuación se describe de manera general algunas características importantes.

### 1.1.3 Carbón mesoporoso

El carbón mesoporoso (CM) es un material que tiene diversas aplicaciones que se obtiene a partir de polímeros tridimensionales como el formaldehído o resorcinol. La síntesis de estos materiales brinda ventajas sobre otros materiales de carbón, ya que su estructura depende ampliamente de las condiciones de su síntesis [30]. De las múltiples aplicaciones de este material, se destaca su uso como adsorbentes de biomoléculas, como electrodos, soportes de catalizador, entre otras. Aunque recientemente se ha utilizado en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y energía [30].

El CM tiene un tamaño de poro que oscila entre los 2 y 50 nm de diámetro, cuya característica permite una elevada difusión de reactivos, además de poseer una amplia área superficial de  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aproximadamente, lo que le permite disponer mayor número de sitios activos que, aunado a una alta estabilidad química, alta pureza y conductividad eléctrica, favorece la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [38,39].

En este trabajo se utilizó un carbón mesoporoso comercial, aprovechando las características ya antes mencionadas y basándose en trabajos previos en su aplicación con EF y FEF.

## 1.2. Antecedentes

Con base objetivo de esta investigación, se procedió a hacer un análisis de la bibliografía consultando trabajos de investigación relevante en cuanto a la degradación y mineralización de compuestos farmacéuticos mediante PEO. Además de la revisión general de algunos trabajos donde se han empleado electrodos de material carbonáceo como grafito, tela de carbón, carbón activado, carbón mesoporoso, entre otros. Por último, se hizo una revisión de algunos trabajos donde se evaluó la mineralización del levofloxacin, metronidazol y ketorolaco mediante el proceso de FEF.

### 1.2.1. Degradación de fármacos mediante PEO

Yang *et al.*, 2018 [40], obtuvieron el 100% de la degradación del ácido acetilsalicílico (ASA) ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) después de 10 min y una remoción del 68% del COT después de 1 h, mediante el proceso de electro-Fenton en un reactor de 150 mL, utilizando un cátodo de difusión de gas a base de nanotubos de carbono; el cual generó una concentración máxima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $180 \text{ mg L}^{-1}$ , después de 3 h. La densidad corriente óptima con la que se llevó el proceso fue de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  ajustando un pH de 3. Cabe destacar que la máxima concentración de peróxido de hidrógeno generada por el cátodo de difusión se debió a la implementación de una capa catalítica en la superficie del cátodo constituida por 93.75  $\mu\text{L}$  de poliuretano y etanol.

Villanueva-Rodríguez *et al.*, 2019 [41], realizaron un estudio comparativo entre la fotocatálisis heterogénea (FH) con  $\text{TiO}_2$  y electro-Fenton (EF) en la degradación de una mezcla de fármacos antiinflamatorios (diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno) con una concentración de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada uno. En el proceso EF se utilizaron electrodos de diamante dopado con boro (DDB), reportando en 3 h un máximo de 92% de la mineralización con una densidad corriente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  a pH 3. Con respecto a la fotocatálisis se logró mineralizar 65.5% de los tres contaminantes durante el mismo tiempo a un pH 4. Resultando evidente la mayor capacidad de degradación y mineralización del proceso electro-Fenton sobre la FH.

En un estudio realizado por Wang *et al.*, 2018 [42], se reportó la mineralización ciprofloxacino con una concentración inicial de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , por medio de foto electro-Fenton (FEF) utilizando la irradiación proveniente de una lámpara de con diferentes longitudes de onda, incluyendo UV-Vis, UVA, UVB, UVC y luz visible; comparado este proceso con otros PEO como: oxidación anódica y EF, siendo los procesos de EF y FEF los más eficientes. En proceso de EF, se utilizó un cátodo de difusión de fibra de carbón activado y un ánodo DDB en la cual se obtuvo un porcentaje de degradación de más de un 80%, así como una remoción del COT de 71% después de 360 min, con una densidad corriente de  $18 \text{ mA cm}^{-2}$  a pH 3. En el proceso de FEF, se reportó una degradación del 100% y remoción del COT del 90% después de 360 min, con parámetros establecidos de pH 3 y una concentración inicial del  $\text{Fe}^{2+}$  de  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ . La máxima concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado fue de  $7.94 \text{ mmol L}^{-1}$  aplicando la misma densidad de corriente.

### 1.2.2. Aplicación de electrodos de difusión en la degradación de contaminantes emergentes

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada requieren el uso de electrodos que, en muchos casos, pueden presentar altos costos de adquisición. Debido a esto, la búsqueda por encontrar alternativas eficientes y de bajo costo en la degradación de contaminantes es un tema que ha tomado fuerza en los últimos años. Por su parte, los electrodos de difusión de gas (aire u oxígeno) han demostrado una alta efectividad en la degradación de contaminantes, debido a las altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado *in situ* para su aplicación en los procesos EF. A continuación, se describen algunos trabajos relacionados con el desarrollo de estos electrodos:

Garza-Campos *et al.*, 2018, utilizaron un cátodo de difusión de aire a base de carbón mesoporoso en combinación con un ánodo DDB en la degradación de la amoxicilina ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante la foto electro-Fenton con luz solar. Se reportó el 100% de la degradación con ambos procesos; mientras que la mineralización alcanzada fue de 55% con electro-Fenton y 85% con foto electro-Fenton con luz solar natural después de 240 min a pH 3. La máxima producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de  $14.94 \text{ mmol L}^{-1}$



con una densidad corriente de  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  después de 240 min. El carbón mesoporoso fue sintetizado en el laboratorio por el método de plantilla suave.

Bocos *et al.*, 2015 [43] utilizaron un cátodo de difusión de oxígeno fabricado a base gránulos y fibra de carbono y se comparó con otro electrodo preparado con grafito en el proceso electro-Fenton (EF), en donde se utilizó para ambos casos un ánodo DDB. En este trabajo los autores reportan la degradación cloranfenicol con una concentración de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en una solución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , donde se logró la degradación de 82.5% y un 70.7% de la remoción del COT después de 120 min mediante el proceso EF, utilizando el cátodo de difusión a base de grafito; mientras que el 100% de la degradación se obtuvo con el cátodo a base de gránulos y fibra de carbono a pH 2, con potencial de 5 V y una aireación constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

Bañuelos *et al.*, 2016 [44] utilizaron un electrodo de difusión de aire a base de fieltro de carbono y un ánodo DDB, para la degradación del colorante verde de malaquita a tres diferentes concentraciones 50, 100 y  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , mediante los procesos electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton, en donde la técnica de FEF resultó ser más satisfactoria en la degradación del colorante. Se reportó para EF un porcentaje de 97% de degradación y una remoción del COT de 61%, ajustando un pH de 3, después de 360 min de proceso. Para FEF se logró el 100% de la degradación con 67% de la remoción de la COT irradiando luz UV, bajo las mismas condiciones experimentales después de 360 min. La máxima concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado fue de  $94 \text{ mg L}^{-1}$  con una densidad corriente de  $21.7 \text{ mA cm}^{-2}$  después de 360 min.

### 1.2.3. Degradación de MET-LEV-KET mediante PAO

Hasta nuestro conocimiento no se han encontrado estudios recientes de la degradación en mezcla de estos 3 compuestos con ningún PAO; sin embargo, se han reportado algunos estudios de su degradación de manera individual. Tal es el caso de Gong *et al.*, 2015, que llevaron a cabo la mineralización parcial del levofloxacin

(LEV) mediante el electro-Fenton (EF), donde se alcanzó la degradación completa del contaminante con un 61% de la remoción de COT en un tiempo de 360 min, utilizando electrodos de Pt y fieltro de carbón como ánodo y cátodo, respectivamente.

Años más tarde, se reportó la mineralización del mismo contaminante por Coria *et al.*, 2018 [45] mediante foto electro-Fenton solar (FEFS) en un fotoreactor de 60 L conectado a un colector parabólico. En dicho reactor se adicionaron 60 mg L<sup>-1</sup> del contaminante en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M a pH 3 y se adicionaron 0.5 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> como catalizador. Se logró el 100% de la mineralización luego de 360 min. El potencial catódico aplicado fue de -0.30 V vs ENH, utilizando un cátodo comercial difusor de aire de carbón PTFE y un ánodo de Pt.

Pérez *et al.*, 2015 [46] realizaron un estudio comparativo entre EF y FEFS en la degradación de 1.39 mmol L<sup>-1</sup> de metronidazol en una solución de 10 L con 0.10 mmol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El tiempo de total de electrólisis fue de 300 min donde se obtuvo 27% de mineralización en el proceso de EF y 53% con FEFS; la eficiencia de corriente en la mineralización (ECM) fue de 36%. Estos resultados se obtuvieron al aplicar 55 mA cm<sup>-2</sup> densidad de corriente y 0.50 mmol L<sup>-1</sup> de catalizador, ajustando el pH a 3. El bajo abatimiento del COT se atribuyó a la formación intermediarios hidroxilados producto de la descomposición de los anillos aromáticos de la molécula.

En el año 2019, los autores Yishuai *et al* [47], reportaron la degradación del metronidazol en un foto-reactor que contenía 30 mg L<sup>-1</sup> del fármaco en 100 mL de agua ultrapura, mediante el tratamiento de UV/HClO. En este proceso avanzado de oxidación el HClO absorbe radiación UV generando especies de alto poder oxidante como •OH, Cl• y SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>, logrando degradar 31.95% del contaminante en 40 min de reacción; pero obteniendo un porcentaje de >16% de mineralización debido a la formación de intermediarios organoclorados altamente tóxicos.

En el caso del ketorolaco no se han reportado hasta el momento estudios de su degradación de manera individual; sin embargo, se ha llevado a cabo su degradación

mediante fotocátalisis heterogénea (FH), reportado por Kaur *et al.*, (2017) [48], donde se degradó el 91% del ketorolaco ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando Ag dopado con microplatos de ZnO Ag como catalizador y la utilización de radiación de luz solar ( $\sim 39 \text{ W m}^{-2}$ ).

### 1.3. Análisis crítico

En base al análisis de la literatura consultada para este proyecto de investigación, se destaca la recopilación de estudios recientes donde se han utilizado los electrodos de difusión, además de la degradación y mineralización del MET-LEV-KET mediante los diversos PEO. Este tipo de electrodos tienen mayor capacidad de generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que los electrodos planos, los cuales producen en el orden de  $\text{mg L}^{-1}$ ; en tanto que los electrodos de difusión son capaces de generar el oxidante en el orden de  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Otro aspecto importante para señalar es que solamente se ha llevado a cabo la degradación y mineralización de los antibióticos metronidazol y levofloxacino de manera individual, en donde únicamente el primero de ellos ha sido mineralizado en su totalidad, mediante el tratamiento de FEFS, mientras que MET sólo se ha mineralizado parcialmente mediante el tratamiento UV/ $\text{Cl}_2$ .

Aun son escasos los reportes de degradación del ketorolaco mediante PEO; por lo que, en el caso de este proyecto, de investigación se buscará logra la mineralización completa de la mezcla levofloxacino, metronidazol y ketorolaco. Así mismo, la mezcla de los tres (MET-LEV-KET) no sido reportada anteriormente; por lo tanto, sería el primer proyecto en donde se llevaría a cabo su degradación y la mineralización completa.

Es importante señalar que se buscará generar el menor gasto económico para ejecutar los diferentes pasos experimentales que abordan este proyecto de investigación.



#### 1.4. Aportación científica

Mineralización completa de una mezcla de metronidazol, levofloxacin y ketorolaco mediante foto electro-Fenton empleando cátodos de carbón mesoporoso.

#### 1.5. Hipótesis

Se mineraliza completamente una mezcla de metronidazol, levofloxacin y ketorolaco mediante foto electro-Fenton empleando cátodos de carbón mesoporoso en  $\leq 4$  h.

#### 1.6. Objetivo general

Mineralizar completamente una mezcla de metronidazol, levofloxacin y ketorolaco mediante foto electro-Fenton empleando cátodos de carbón mesoporoso.

##### 1.6.1. Objetivos específicos

- Desarrollar los cátodos de CM.
- Evaluar los cátodos de CM en la producción de  $H_2O_2$  aplicando tres densidades de corriente.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente el CM mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); análisis textural por fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X (DRX).
- Implementar un método analítico por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la determinación simultánea de MET, LEV y KET.
- Evaluar la capacidad de degradación del sistema foto electro-Fenton solar mediante el seguimiento de la degradación por HPLC y el grado de mineralización por el análisis del carbón orgánico total (COT).
- Evaluar los subproductos de degradación mediante cromatografía de exclusión e intercambio iónicos.

- Evaluar el efecto de la matriz aplicando el proceso de foto electro-Fenton solar en una muestra de agua residual tratada proveniente de un efluente secundario de una PTAR municipal.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

En esta sección se abordan de manera detallada todos los procedimientos que se llevaron a cabo para la realización de este trabajo de investigación. Desde la caracterización del CM, el desarrollo de los cátodos de CM como electrodos de difusión de aire; hasta los experimentos de degradación de la mezcla de MET-LEV-KET mediante el proceso de FEFS. Así mismo, se enlistan y describen todos y cada uno de los materiales, reactivos, técnicas y procedimientos analíticos empleados en los pasos experimentales que conforman cada objetivo en particular para este proyecto.

#### 2.1. Reactivos

**Tabla 3.** Lista de reactivos utilizados en el desarrollo de los cátodos de CM y la mineralización de MET-LEV-KET.

Reactivo	Fórmula	Pureza (%)	Marca
Sulfato de sodio anhidro	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	99.0	LeMont
Sulfato de hierro (II) hepta-hidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.0	Jalmek
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	99.95	Sigma-Aldrich
Oxisulfato de titanio	$\text{TiOSO}_4$	99.0	Sigma-Aldrich
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	99.9	Sigma-Aldrich
Nafion®	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{F}_4$	5.0	Sigma-Aldrich
Carbón mesoporoso	NA	99.0	Sigma-Aldrich
Acetonitrilo	$\text{CH}_3\text{CN}$	99.9	Sigma-Aldrich
Metronidazol	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$	99.95	Sigma-Aldrich
Levofloxacino	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$	99.95	Sigma-Aldrich
Ketorolaco	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	99.5	Sigma-Aldrich
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.0	J.T. Baker

## 2.2. Material y equipo

**Tabla 4.** Material y equipo utilizados en el desarrollo de los cátodos de CM y mineralización de MET-LEV-KET.

Material y/o equipo	Marca	Modelo
Analizador de carbono orgánico total	Shimadzu	TOC-VCSH
Simulador solar	Atlas	XLS+
Cromatógrafo de intercambio iónico	Thermo Scientific	Dionex ICS-1100
Cromatógrafo de líquidos HPLC	HPLC System	YLP9100
Espectrofotómetro de UV-Vis	Varian	Cary 50
Microscopio electrónico de barrido	JEOL	JSM6510-LV
Difractómetro de rayos X	Siemens	D-5000
Balanza analítica	Ohaus Corporation	PA224C
Potenciómetro	Thermo Scientific	ORION STAR A111
Baño de ultrasonido	Cole-Parmer	8890
Plancha de calentamiento y agitación	Thermo Scientific	Cimarec
Fuente de poder	NA	MPL-1303
Bomba de aire para pecera	Felisa	NA
Material de vidrio	PYREX	NA
Electrodos de DDB (7.5 cm <sup>2</sup> )	Adamant y Metaken	NA



### 2.3. Desarrollo de los cátodos de CM

Para el desarrollo de los cátodos de CM se siguió la metodología de Garza-Campos *et al.*, 2018, la cual consistió en la modificación de una malla de acero inoxidable (con retícula de 54.62  $\mu\text{m}$ ) con una pasta de CM. Esta pasta se obtuvo con 50 mg de CM a la cual se le adicionaron 4  $\mu\text{L}$  de isopropanol y 2  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup>, los cuales se mezclaron manualmente y se dispusieron en el sonicador durante 10 min hasta obtener una pasta homogénea, la cual fue dispersada rápidamente con una pipeta Pasteur en la malla de acero hasta cubrirla en su totalidad. Posteriormente, la malla resultante fue secada durante 5 min a temperatura ambiente para después dejarla secar a 105 °C durante 24 h.

Una vez obtenidos estas mallas modificadas, se procedió al armado del electrodo de difusión de aire. Esto se logró colocando la malla en la parte final de un tubo de PVC cédula 40, la cual fue asegurada con un empaque y una rosca de PVC. Dejando en contacto con la solución dejó una cara del electrodo; mientras que la otra cara (interna) se colocó un alambre de cobre para hacer el contacto eléctrico. El contacto eléctrico, así como el tubo de suministro de aire quedaron en la parte superior

del electrodo. En la Figura 2 se muestran las partes más importantes del electrodo de difusión de aire.

**Fig. 2.** Electrodo de  
de CM.



difusión de aire

1) Cuerpo  
hueco del  
electrodo que

consiste en un tubo de PVC de 10 cm donde se da el flujo constante de aire y donde está colocado el circuito interno (conductor eléctrico)

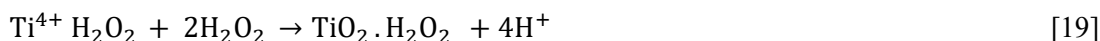
- 2) Malla modificada con CM
- 3) Tapa del electrodo
- 4) Empaque interno

## 2.4. Experimental

### 2.4.1. Síntesis y cuantificación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se llevó a cabo en una celda electrolítica conformada por una solución con 250 mL de electrolito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 mol L<sup>-1</sup> ajustada a pH 3 con agitación constante contenida en un vaso de precipitados de 300 mL. Para llevar a cabo la electrólisis se utilizó como cátodo un electrodo de difusión de aire de CM (Fig. 2) y como ánodo un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) de 7.5 cm<sup>2</sup>. El sistema se alimentó con una fuente de poder (FEM) MPL-1303 evaluando tres intensidades de corriente: 0.1, 0.2, y 0.3 A durante 180 min. Se utilizó una bomba de aire Felisa para garantizar el suministro de aire como fuente de oxígeno en el cátodo durante todo el experimento.

La cuantificación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerado se determinó por el método espectrofotométrico de titulación con TiOSO<sub>4</sub>, basándose en el complejo TiOSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cuya reacción se da tras la formación de un color amarillo conforme avanza el tiempo de la reacción. Dicha reacción se describe en la ecuación 19:



La longitud de onda para la determinación del complejo TiOSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 410 nm y se elaboró una curva de calibración en el intervalo de 0.8 a 24 mmol L<sup>-1</sup> para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La curva de calibración puede consultarse a detalle en el Apéndice 1.

Posteriormente, se procedió a realizar la toma muestras que consistió en tomar alícuotas 1.0 mL de diferentes puntos de muestreo, aforándose a 10 mL, siguiendo el mismo factor de dilución que se utilizó en la curva de calibración. Este procedimiento se realizó cada 20 min durante la primera hora y posteriormente cada 30 min hasta completar las 3 h de electrólisis. Cada muestra se colocó en un matraz aforado de 10 mL seguido de la adición de 2.0 mL de TiOSO<sub>4</sub> para después aforar con agua destilada; y finalmente las muestras fueron leídas en el espectrofotómetro de UV-Vis.

#### **2.4.2. Determinación cromatográfica de la mezcla de fármacos MET-LEV-KET**

Se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos (HPLC) en fase reversa, para dar seguimiento a la degradación de la mezcla MET-LEV-KET, para lo cual se obtuvo de manera simultánea, una recta de calibración para los tres compuestos en el rango de 0.2 a 15 mg L<sup>-1</sup>. Dichas curvas se muestran a detalle en el Apéndice 1. Los estándares utilizados para la construcción de la curva fueron filtradas a través de filtros de nylon de 45 µm y posteriormente fueron inyectadas en el cromatógrafo HPLC System, serie YL900 con detector de UV-Vis con arreglo de diodos. Una vez establecidas las longitudes de onda máximas para cada analito, fueron puestas en marcha las condiciones cromatográficas para su respectiva elución. Dichas condiciones se muestran más adelante en la Tabla 5 en la sección de resultados.

##### **2.4.2.1. Degradación de la mezcla MET-LEV-KET**

La degradación de los fármacos se llevó a cabo en la celda electroquímica de un solo compartimento (descrita anteriormente, sección 2.4.1), con un volumen de 300 mL de una solución de 30 mg L<sup>-1</sup> de la mezcla MET-LEV-KET en 0.1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajustada a pH 3. Los electrodos utilizados fueron el ánodo de DDB y el electrodo de difusión de aire de CM. El tiempo de degradación fue de 120 min con la adición de 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de FeSO<sub>4</sub>. La mezcla de los fármacos se sometió a tres diferentes PEAQ: oxidación anódica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton solar (FEFS). Para la fuente de radiación en FEFS se utilizó el simulador solar Atlas Sunset XLS+, con lámpara de Xenón y equipado con filtro para luz diurna a 65 W m<sup>-2</sup>. Posteriormente, se procedió a la toma de muestras para el seguimiento de la degradación mediante HPLC y el grado de mineralización por COT.

#### **2.4.3. Carbón Orgánico Total (COT)**

El seguimiento de la mineralización de la mezcla MET-LEV-KET en el proceso de degradación se realizó mediante el contenido del COT utilizando el analizador COT marca Shimadzu modelo TOC-V CSH.

La toma de muestra para el análisis se llevó a cabo tomando muestras de 10 mL; la primer a  $t = 0$  que corresponde a la muestra inicial, posteriormente a los 30, 60 y 120 min. Para completar el volumen requerido para el análisis cada alícuota fue aforada a 12 mL agregando agua destilada.

#### **2.4.4. Análisis de los productos de degradación**

El seguimiento de la formación y cuantificación de ácidos carboxílicos se llevó a cabo mediante la utilización de una columna de exclusión iónica. Posteriormente, se construyeron las curvas de calibración en el rango de 0.2 a 10 mg L<sup>-1</sup> de los ácidos fumárico, maleico y oxámico; para el ácido oxálico el rango lineal fue de 0.2 a 50 mg L<sup>-1</sup> (Apéndice 1). La elección de estos ácidos se realizó basándose en lo reportado por Pérez *et al.* 2015, Garza-Campos *et al.* 2018 y Coria *et al.* 2018.

Los estándares utilizados para la construcción de la curva fueron filtradas a través de filtros de nylon de 45 µm y posteriormente fueron inyectadas en el cromatógrafo HPLC System, serie YL900 con detector de UV-Vis con arreglo de diodos. Las condiciones cromatográficas aparecen en la Tabla 10 que se muestra en el Apéndice 1.

El seguimiento de los iones inorgánicos NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y F<sup>-</sup> se llevó a cabo en el cromatógrafo de intercambio iónico Thermo Scientific Dionex ICS-1100 con detector de conductividad. Las curvas de calibración se realizaron en el rango de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup> para ambos iones (Apéndice 1).

La determinación de los aniones  $F^-$  y  $NO_3^-$  se utilizó una columna Dionex Ion Pac® AS23 (4 x 250 mm), supresor Dionex AERS 500, fase móvil de carbonatos ( $4.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3:0.8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ) con un caudal de  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$

La toma de muestra se realizó tomando 5 mL aforando a 10 mL para completar el volumen requerido para el análisis y posteriormente fueron inyectadas en el cromatógrafo.

## **2.5. Caracterización del carbón mesoporoso**

La caracterización del CM se realizó mediante microscopía electrónica de barrido SEM, con el fin de analizar la morfología y la estimación del rango del tamaño de las partículas del material depositado en la malla de acero descrita anteriormente. Por otro lado, la determinación del área superficial y la porosidad del material se realizó por medio de la técnica de fisisorción de nitrógeno utilizando el analizador de partículas Micromeritics® modelo TriStar II plus, a 77 K.

El análisis de la estructura cristalina del CM se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) utilizando el difractómetro de rayos X Siemens modelo D-5000 equipado con lámpara de radiación Cu-K $\alpha$ .

## **2.6. Evaluación del efecto de la matriz**

Para la realización de este objetivo se aplicó el proceso de FEFS utilizando 300 mL de un agua proveniente de un efluente secundario de una PTAR. La recolección del agua se llevó a cabo dando seguimiento a la norma oficial mexicana NOM-30-SSA1-2002. Posteriormente, se realizó la caracterización del agua, que se describe a detalle en la Tabla X en la sección de resultados.

## **2.7. Disposición de los residuos**

Los residuos generados se depositaron en los contenedores correspondientes de acuerdo con la clasificación otorgada por el departamento de medio ambiente y seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

### CAPÍTULO 3

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presenta de manera detallada los resultados obtenidos de este proyecto de investigación. Dicha información se respalda con la ayuda de gráficos, tablas y/o imágenes para su mayor comprensión.

#### 3.1. Cuantificación de la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por los cátodos de CM

Para los procesos de electro y fotoelectro-Fenton la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se genera en el sistema es fundamental para la potencial degradación de los contaminantes; por lo tanto, es importante conocer la cantidad de este oxidante producido por el cátodo. En este proyecto se cuantificó la producción que se puede obtener con los electrodos de CM elaborados en este proyecto. A continuación, se muestran los resultados de la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por el cátodo de CM aplicando tres intensidades de corriente.

En la Figura 3-a se muestra el gráfico de la producción H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en donde se observa una producción máxima acumulada de 17.39, 21.45 y 26.32 mmol L<sup>-1</sup> para las tres intensidades de corriente (0.1, 0.2 y 0.3 A), respectivamente. Es evidente que la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se incrementa conforme avanza el tiempo de electrólisis, y a su vez, un aumento en la cantidad máxima conforme aumenta la intensidad de corriente hasta alcanzar una concentración máxima 26.32 mmol L<sup>-1</sup> a 0.3 A; es decir, la concentración máxima aumenta conforme se aplica una mayor corriente al sistema y aunque este incremento no ocurre de manera lineal, ya que al duplicar o triplicar la corriente, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado no se incrementa con el mismo factor. Esto afecta en la eficiencia de corriente (%EC) calculada mediante la Ecuación 20, como se expone a continuación.

$$\%EC = \frac{2FV[H_2O_2]}{It} \cdot 100 \quad [20]$$

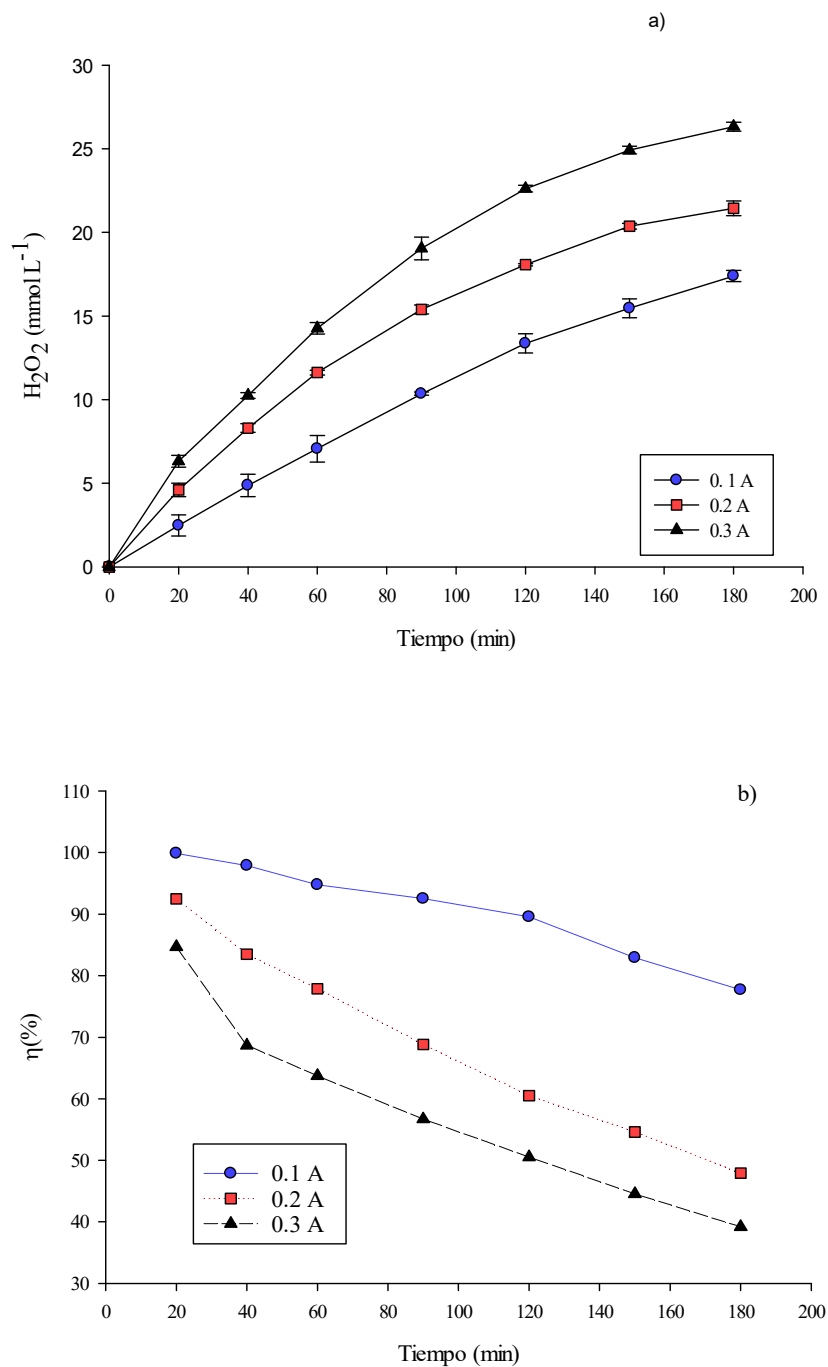


Donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ );  $I$  es la intensidad de corriente aplicada (0.1, 0.2, 0.3 A);  $V$  es el volumen de la solución (0.25 L);  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  es la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por unidad de tiempo en ( $\text{mol L}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo en (s).

En la Figura 3-b, se observa que cuando se aplica 0.1 A se logra alcanzar una eficiencia de corriente inicial de 99.88% con un promedio de 90.74% considerando todos los puntos evaluados. Esta alta eficiencia inicial, no se mantiene constante, si no que disminuye con el tiempo, debido la presencia de reacciones parásitas que consumen al  $\text{H}_2\text{O}_2$  o energía del sistema y que ocurren simultáneamente con la RRO; tales como la reducción del hidrógeno y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostradas en las Ecuaciones 21 y 22, respectivamente; o bien, la oxidación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el ánodo, que se muestra en la Ecuación 23.



Misma tendencia se presenta para 0.2 y 0.3 A, donde se logra una eficiencia inicial de 92.49 y 84.71 % con un promedio 69.38 y 58.39 % respectivamente. En estas pruebas, es importante considerar la eficiencia, así como el gasto energético en la producción de este oxidante; por lo tanto, se considera factible la aplicación de 0.1 A como intensidad de corriente para los experimentos de degradación de la mezcla debido a que es la condición que muestra la mejor eficiencia de corriente promedio de 90.74%.



**Fig. 3.** a) Producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por los cátodos de CM; b) eficiencia de corriente en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 3 aplicando 0.1, 0.2 y 0.3 A de corriente.

En la Tabla 5 se resumen los resultados de la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con sus respectivas eficiencias logradas en 180 min de electrólisis.

**Tabla. 5.** Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado en 180 min de electrólisis por los cátodos de CM.

Intensidad de corriente (A)	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Eficiencia de corriente promedio (%)
0.1	17.39	90.74
0.2	21.45	69.38
0.3	26.32	58.29

Dichos resultados, son mayores a los reportados por Bocos *et al* (1.0 mmol L<sup>-1</sup> en 180 min) quienes utilizaron un cátodo de fibra de carbón combinado con carbón activado granular como material catalítico aplicando un potencial constante de 0.5 V. Esta gran diferencia se debe principalmente a que en este proyecto se trabajó a corriente constante, por lo que las reacciones dentro de este sistema electroquímico se llevaron de manera exhaustiva; es decir, que la generación de productos de todas de las reacciones incluyendo la RRO se realizaron de manera simultánea, lo que conlleva a una gran cantidad de producto en el menor tiempo posible [49], que se ve reflejado en la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en este proyecto. En el caso contrario, cuando se trabaja a potencial constante, la RRO es predominante en el sistema, por lo cual la conversión de reactivos a productos tiene lugar en menor cantidad y en mayor tiempo [49,50].

Estos resultados son también mayores que los reportados por Bañuelos *et al* (10 mmol L<sup>-1</sup> en 180 min), donde se trabajó con un electrodo plano de carbón activado granular, en el cual el suministro de oxígeno se hace previamente burbujeando la solución durante 30 min hasta la saturación. Cabe mencionar que en este sistema la producción del oxidante depende de la concentración del oxígeno disuelto en el medio de la solución y por ende la producción del oxidante se ve limitada. En cambio, en este proyecto, la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no depende del oxígeno disuelto debido al constante suministro de aire aplicado durante todo el experimento.

Por otro lado, Garza-Campos *et al*, quienes utilizaron carbón mesoporoso comercial, reportaron una producción de  $14.0 \text{ mmol L}^{-1}$  en 180 min a  $150 \text{ mA cm}^{-1}$ . Es importante mencionar que, a pesar de haber utilizado el mismo material, la producción del oxidante en este proyecto prácticamente duplica la concentración ( $26 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , 0.3 A). Esta gran diferencia es atribuida a la modificación de la metodología en la elaboración de los electrodos, ya que la metodología seguida por parte de Garza-Campos *et al* se basó en la obtención de 3 electrodos a partir de 50 mg de CM en polvo; en cambio en este proyecto, cada electrodo se elaboró a partir de los 50 mg de CM en polvo, dando como resultado la obtención de electrodos con más capas de este material catalítico (ver Capítulo 2.3).

Se ha demostrado hasta el momento que los cátodos de CM producen  $\text{H}_2\text{O}_2$  en grandes cantidades incluso a intensidades de corrientes bajas, lo cual lo hace factible para su aplicación en la degradación de la mezcla MET-LEV-KET mediante FEF. Sin embargo, es importante conocer las características morfológicas y estructurales del material, así como las de los electrodos elaborados.

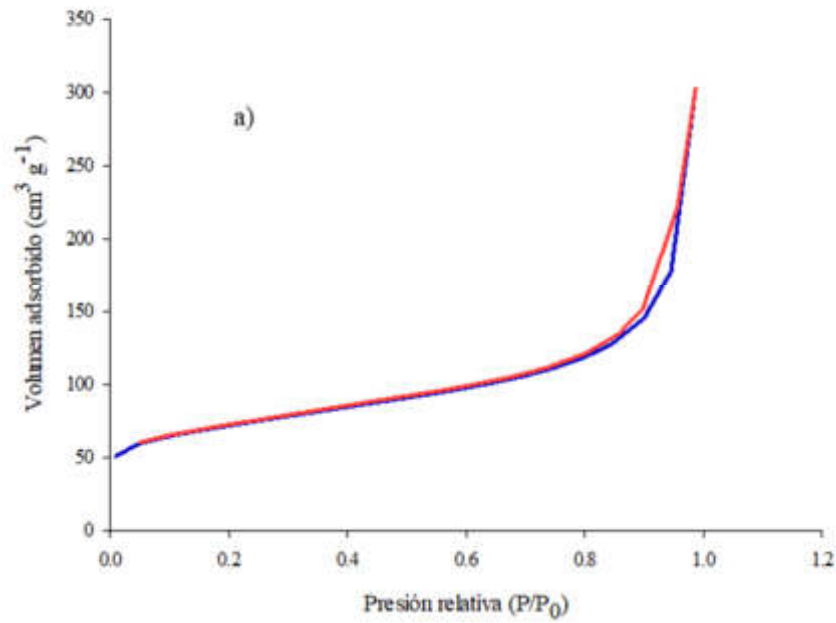
A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización estructural y morfológica del CM.

## **3.2. Caracterización del CM**

### **3.2.1. Caracterización estructural por fisisorción de nitrógeno BET**

Con el objetivo de confirmar la mesoporosidad del CM, se realizó el análisis del tamaño de poro y el cálculo del área superficial mediante la isoterma de adsorción-desorción utilizando los métodos de BJH (Barret-Joyner-Halenda) y BET (Brunner-Emmet-Teller), respectivamente. La Figura 4-a muestra la isoterma de adsorción-desorción del CM correspondiente a una isoterma del tipo IV, la cual es característica de materiales mesoporosos, donde se presenta un llenado en multicapas y se da un aumento en la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias [51]. Adicionalmente, se presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar que se lleva a cabo en la estructura de los mesoporos y que corresponde a un histéresis tipo

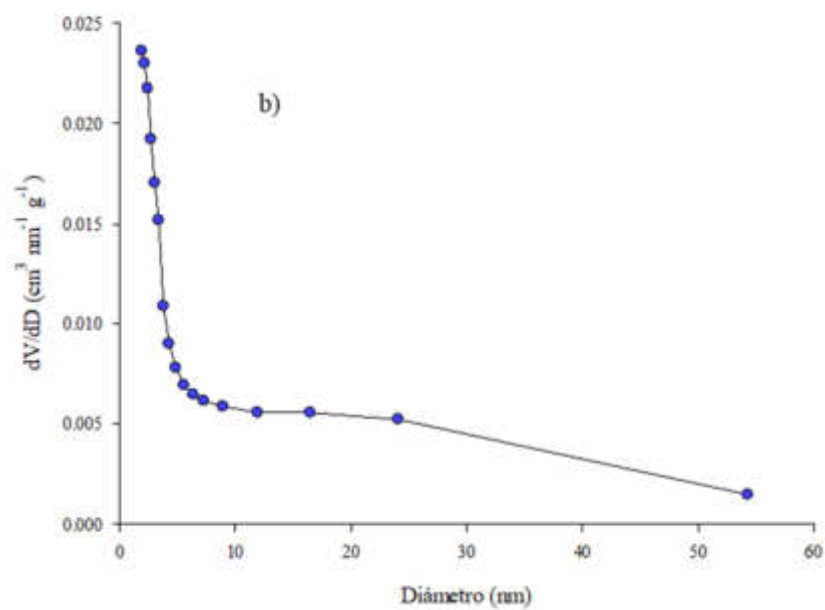
I



característica de materiales mesoporosos con poros en forma de cilindros de una sola dimensión [43].

Fig.

de  
del



distribución del tamaño de poro del CM.

4. A)  
Isoterma  
adsorción-  
desorción  
CM y b)

Estos resultados son similares a los reportados por Esperanza *et al.* (2020) quienes sintetizaron materiales mesoporosos (SBA-15 y SBA-16) para mejorar la tasa de dilución compuestos farmacéuticos.

Por otro lado, el tamaño de poro del material se encuentra mayormente distribuido en el rango de los mesoporos (2-50 nm), con muy poca distribución en el rango de la microporosidad (< 2 nm) (Fig. 4-b). En la Tabla 6 se resumen las propiedades texturales del CM.

**Tabla 6.** Propiedades texturales del CM.

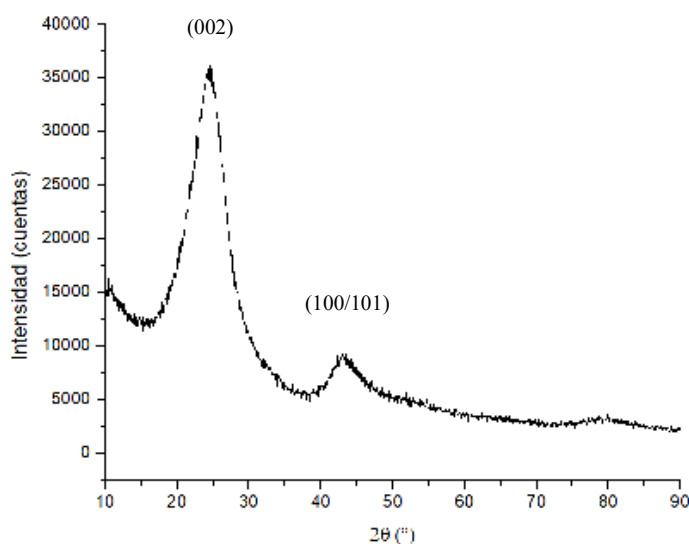
Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
240.90	4.1	0.46

A pesar de la amplia área superficial que presenta el material, el volumen de poro es la propiedad más importante para llevar a cabo la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que al presentan mayor número de sitios activos para que la difusión del O<sub>2</sub> se de manera efectiva a través de los poros. Esto se comprueba con lo reportado por Garza-Campos *et al.*, 2018, donde se analizaron diferentes materiales mesoporosos en la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siendo aquellos materiales con mayor volumen de poro los que alcanzaron la mayor producción del oxidante en 180 min. Cabe destacar, que el CM comercial (mismo material utilizado en este proyecto) fue el material que obtuvo los mejores resultado al ser el que presenta mayor volumen de poro.

### 3.2.2. Caracterización morfológica por difracción de rayos X

Con el fin de evaluar la cristalinidad del CM, se llevó a cabo la caracterización por rayos X. En la Figura 5 se muestra el difractograma del CM, en donde se observan dos picos de difracción en los ángulos 2θ de 25° y 44°, correspondientes a los planos (002) y (100/101), respectivamente. La presencia de estos picos de difracción refleja el bajo nivel de grafitización del material, que le confieren dominios ligeramente

gráficos, por lo cual se trata de un material que no es amorfo en su totalidad. La presencia del pico (002) presente en el ángulo  $2\theta$  de  $44^\circ$ , se atribuye a estructuras de tipo grafito, el cual puede apreciarse de forma bien definida en comparación con los planos (100/101), los cuales representan la difracción de carbón grafitizado en el material [52,53].



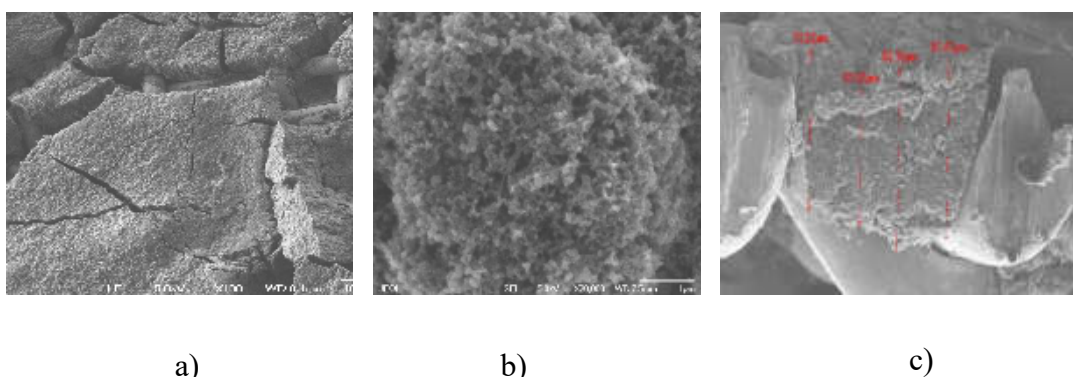
**Fig. 5.** Patrón de difracción del CM.

Los resultados obtenidos son muy similares a los reportados por Zhang L *et al.* (2016) y Zhang H *et al.* (2019) [54,55], quienes sintetizaron materiales de carbón mesoporoso evaluando su síntesis a distintas temperaturas. Estos materiales exhiben los mismos picos de difracción que el material comercial usado en este trabajo y se observaron en todas las temperaturas evaluadas; con la diferencia que, en el material comercial de CM, los picos de difracción se encuentran más definidos. Por lo tanto, se asume la cristalinidad del material que se demuestra con la presencia del pico de difracción del plano (002) que, en conjunto con el volumen de poro reportado (2-50 nm), le brindan al material la capacidad de llevar satisfactoriamente la RRO.



### 3.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 6 muestra las micrografías obtenidas mediante la técnica SEM, donde se puede apreciar la morfología del electrodo de CM construido para los experimentos en la producción y cuantificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dicha morfología muestra una superficie rugosa en donde se pueden ver ciertos aglomerados o agrietamiento que forman la película rugosa, como se muestra en la Figura 6-a. Sin embargo, estos defectos son los permiten la una mejor circulación del aire a través del electrodo. En una ampliación (20,000 aumentos) de la superficie recubierta, mostrada en la Figura 6-b, se puede ver que está conformada por aglomerados de partículas de esféricas que a su vez tiene una gran porosidad, incrementando el área electroactiva del electrodo y mejor difusión de  $\text{O}_2$  a través del material [46].

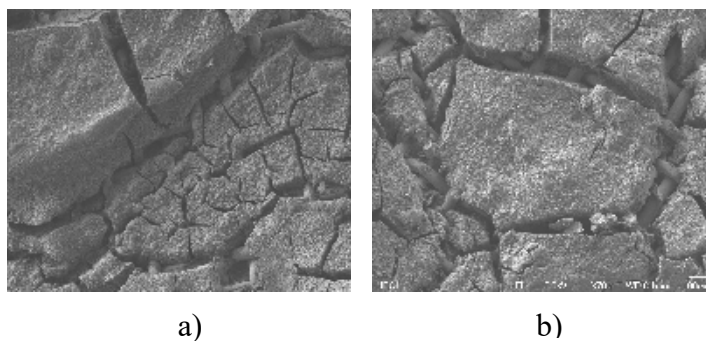


**Fig. 6.** Micrografías del electrodo de CM: a) película rugosa a 70x; b) partículas nanométricas a 20, 000x y c) grosor de película soportada sobre la malla a 500x.

Adicionalmente, esta técnica permitió obtener una aproximación del espesor de los electrodos. En la Figura 6-c muestra un depósito sobre la mitad de la superficie de la malla; por lo tanto, el tamaño estimado del espesor del electrodo sería el doble del que se presenta, con un promedio de  $80.2 \mu\text{m}$  aproximadamente.

No obstante, es importante conocer el grado deterioro del electrodo tras los experimentos de la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de modo que permita determinar su estabilidad

tras la aplicación de intensidad de corriente; por lo cual, se tomaron micrografías de un electrodo nuevo versus un electrodo diferentes usado en dos ciclos experimentales de electrólisis para la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0.2 A. Estas micrografías se muestran en la Figura 7. En la Figura 7-a se muestra un electrodo de CM antes de usarse donde se pueden apreciar, grietas y aglomerados característicos ya antes mencionados; en tanto que, en la Figura 7-b se muestra un electrodo usado después de dos ciclos de electrólisis, en donde no se observa ningún cambio aparente sobre la película rugosa. Cabe destacar, que la intensidad de corriente aplicada fue de 0.2 A, la cual se considera alta dado el volumen de solución (250 mL); sin embargo, no se presenta ningún tipo de daño mecánico producto de la intensidad de corriente tras los dos ciclos experimentales.



**Fig. 7.** Micrografías del electrodo de CM: a) nuevo a 50x; b) usado en dos ciclos de electrólisis a 50x.

### 3.3. Método cromatográfico para la separación de MET-LEV-KET

Previo a los experimentos de degradación de la mezcla, se implementó el método cromatográfico mediante HPLC para la determinación simultánea de los tres compuestos. En la Tabla 7 se muestran las condiciones cromatográficas finales con las que se logró separar correctamente una mezcla de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de MET-LEV-KET, utilizando una fase móvil de acetonitrilo (ACN) y ácido fórmico 10%, ajustando a pH 3. La elección de la fase móvil, así como otras condiciones preliminares, se realizaron basándose en lo reportado en la literatura [56–58]

**Tabla 7.** Condiciones cromatográficas finales en la separación de MET-LEV-KET.

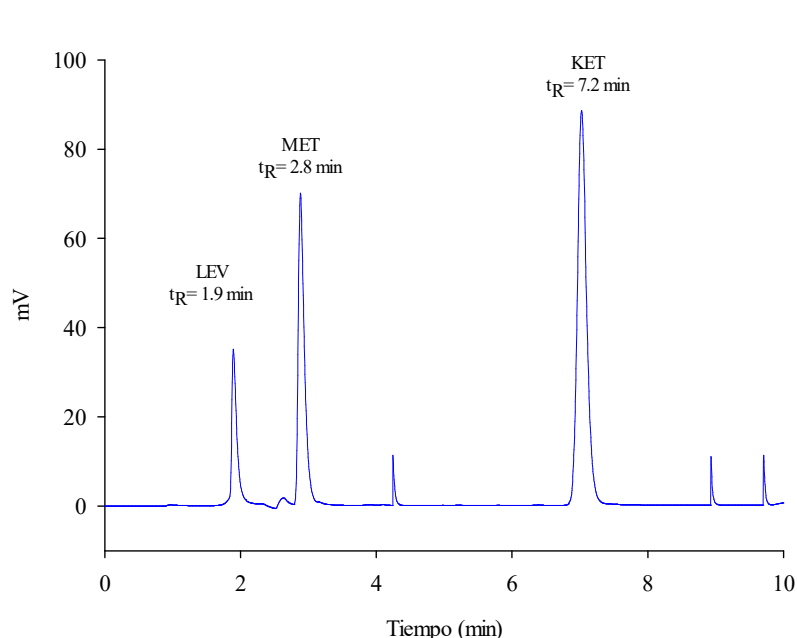
Condiciones	
Fase móvil	Acetonitrilo: Ácido fórmico 10%
Columna	Phenomenex Luna C18 (5 $\mu$ m. 250 x 4.6 mm)
pH	3
Tipo de elución	Gradiente
Caudal (mL min <sup>-1</sup> )	1
Longitud de onda del detector (nm)	315 y 299
Volumen de inyección ( $\mu$ L)	20
Presión (psi)	1800
Detector	Arreglo de diodos

E

El objetivo principal de la implementación del gradiente de elución fue el de separar correctamente el levofloxacino y el metronidazol, los cuales registraron tiempos de retención cercanos de 2.0 y 2.5 min, respectivamente. Estos tiempos de retención se obtuvieron empleando elución isocrática de ACN: agua 50:50 (v/v) como condición preliminar. El gradiente de elución consistió en una composición inicial de ACN y ácido fórmico de 48:52 (v/v) que se mantuvo durante los primeros 3 min de análisis. Posteriormente, esta composición aumentó a 40:60 durante los próximos 2 min, y finalmente disminuyó a su composición inicial (48:52) durante los próximos 5 min restantes, para completar un tiempo de análisis total de 10 min.

En la Figura 8 se muestra el cromatograma final de la mezcla de 15 mg L<sup>-1</sup> de MET-LEV-KET, en donde se observa una correcta separación de los componentes,

siguiendo el orden de elución que se obtuvo con las condiciones preliminares. Los tiempos de retención registrados fueron 1.9 para el levofloxacin, 2.8 para el metronidazol y 7.2 min para el ketorolaco.



Cromatograma de MET-LEV-KET: en columna C18, fase móvil Acetonitrilo: agua pH 3 a 1 ml L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 315$  nm.

El efecto del gradiente logró la elución temprana del levofloxacin y retener más tiempo al metronidazol al aumentar la proporción del agua de 48:52 a 40:60 (v/v). La selectividad ( $\alpha$ ) y la resolución ( $R$ ) entre estos dos analitos, fue de 1.82 y 1.57, respectivamente. La selectividad ( $\alpha$ ) indica la capacidad del sistema para distinguir entre dos componentes y cuyo valor debe ser  $\gg 1$  [58]. Por otro lado,  $R$  determina el grado de separación y, para ser aceptado, debe presentar un valor  $\geq 1.5$  [59]. Cabe mencionar que estos valores se calcularon únicamente para el levofloxacin y metronidazol, ya que el ketorolaco no presentó problemas en su elución, registrándose a los 7.2 min del análisis. Otros parámetros cromatográficos adicionales se muestran a detalle en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Parámetros cromatográficos obtenidos del cromatograma de MET-LEV-KET.

Analito	T <sub>R</sub> (min)	Eficacia (N)	Factor de capacidad (k')
LEV	1.9	23104	1.4
MET	2.8	34844	2.5
KET	7.2	230400	8.0

E

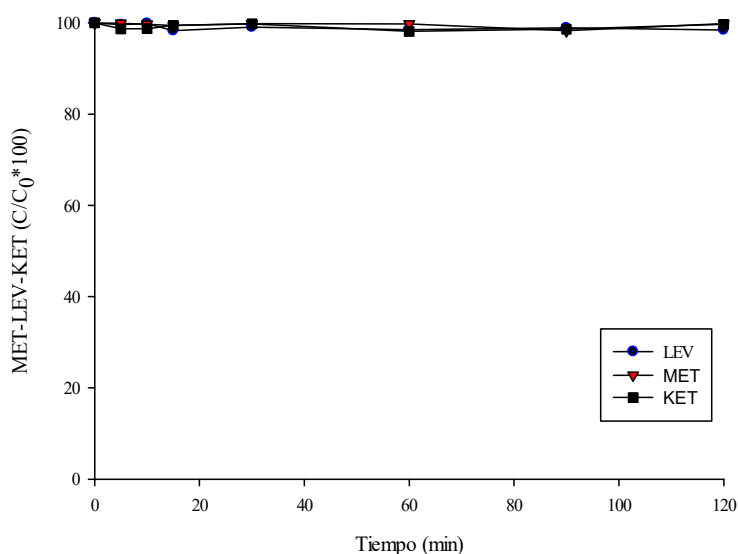
El factor de capacidad ( $k'$ ), como parámetro termodinámico, representa la interacción del analito con la columna y con la fase móvil; en pocas palabras determina el grado de retención del analito con la fase estacionaria y cuyo valor debe estar en el rango de 1-15 [59,60]. Cuando se obtiene una  $k'$  por debajo de este rango, significa que el analito correspondiente tendría una débil interacción con la fase estacionaria, por lo que su elución se daría junto con el tiempo muerto. Por otro lado, cuando este valor está por arriba del rango, la interacción es fuerte y por lo tanto el analito retenido tendría su elución a tiempos de retención lejanos, lo que provoca largos tiempos de análisis [60].

Finalmente, una vez obtenido los resultados deseados, se procedió a la construcción de las curvas de calibración para cada fármaco en el rango lineal de 0.2 a 15 mg L<sup>-1</sup>. Las curvas de calibración, así como sus respectivos parámetros analíticos, se muestran a detalle en el Apéndice 1.

La implementación del método cromatográfico permitió separar correctamente la mezcla de los tres fármacos; por tanto, es factible la aplicación de este método para llevar a cabo el seguimiento de la degradación de dicha mezcla mediante FEF, además de las pruebas comparativas por EF y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.4. Degradación de MET-LEV-KET

Previo a la degradación mediante PEO, se realizaron las pruebas control con el fin de descartar que este proceso de transformación química se dé únicamente por la oxidación de los radicales libres o bien, por las diversas especies de poder oxidante producidas en la reacción. La primer prueba consistió en la evaluación de la adsorción del CM, en la cual la mezcla de fármacos ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) fue expuesta durante 120 min en contacto con el material bajo las mismas condiciones previamente establecidas. En la Figura 9 se muestran los resultados de la adsorción, con un promedio de 0.92, 0.42 y 0.86% para LEV, MET y KET, respectivamente. Estos resultados son consistentes con los reportados por Garza-Campos *et al*, quiénes utilizaron el mismo material catalítico para su aplicación en FEFS, en donde no se mostró adsorción de la amoxicilina ( $60 \text{ mg L}^{-1}$ ) sobre material comercial en 240 min de exposición. Cabe mencionar, que CM es un material con alta porosidad además de poseer una gran área superficial ( $240.90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ); sin embargo, su adsorción es despreciable, por lo que no tendría un efecto de adsorción competitiva entre los fármacos y el  $\text{O}_2$ , que pudiera ocasionar un impacto en la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

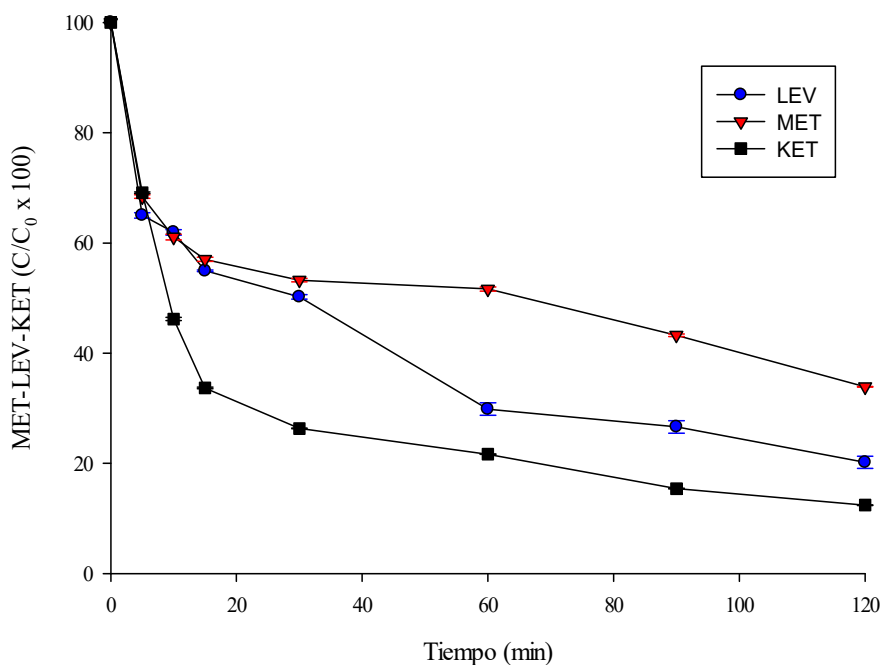


**Fig. 9.** Prueba Adsorción de MET-LEV-KET (30 mg L<sup>-1</sup>) utilizando el cátodo de CM en 0.1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3.

La segunda prueba blanco se realizó mediante la exposición a luz solar artificial proporcionada por el simulador solar a 65 W m<sup>-2</sup> durante 120 min. Misma intensidad de radiación utilizada para FEFS, que se discute más adelante. En la Figura 10 se muestran los resultados de la fotólisis, en donde es evidente que mediante la exposición a la radiación la concentración inicial de los fármacos disminuye con el paso del tiempo, ya que luego de 120 min de exposición a la luz solar, la concentración inicial se redujo a 32.5, 55.3 y 73.23% para el LEV, MET y KET, respetivamente.

Es evidente que la acción de la radiación tiene un efecto en la degradación, la cual depende de la vulnerabilidad de los compuestos a la misma. En este caso, el KET fue el compuesto más fotosensible al obtener el mayor porcentaje de remoción; sin embargo, el análisis del carbón orgánico total (COT), para esta prueba, no presentó cambio en mineralización de la mezcla después de 120 min; por lo que se puede concluir que, aunque exista una disminución en la concentración de cada uno de los fármacos, estos no son completamente destruidos o convertidos a CO<sub>2</sub>. Esto se debe principalmente a la formación de posibles intermediarios estables o subproductos de degradación.

En el caso del metronidazol, Pérez *et al*, reportaron la formación de 3-(2-hidroxietil)-2-metil-3H-imidazol-4-ol, (2-metil-5-nitro-imidazol-1yl) ácido acético, 2-metil-3H-imidazol-4-ol, entre otros. Por parte del levofloxacino, Coria *et al* han reportado la formación de 2-fenoxietanol, 1-metil-2-pirrolidona, 2-fluoro-5-nitropenol, entre otros. Por parte de la molécula del ketorolaco, Kalariya *et al*, mediante la fotólisis forzada a 200 W h m<sup>-2</sup>, ha reportado la formación de (1,2 dihidroxi-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-5-y) (fenil) metanona; formaldehido; Ácido 5-benzoil-2-hidroxi-2,3-dihidro-1H-pirrolizin-1-carboxílico, entre otros.



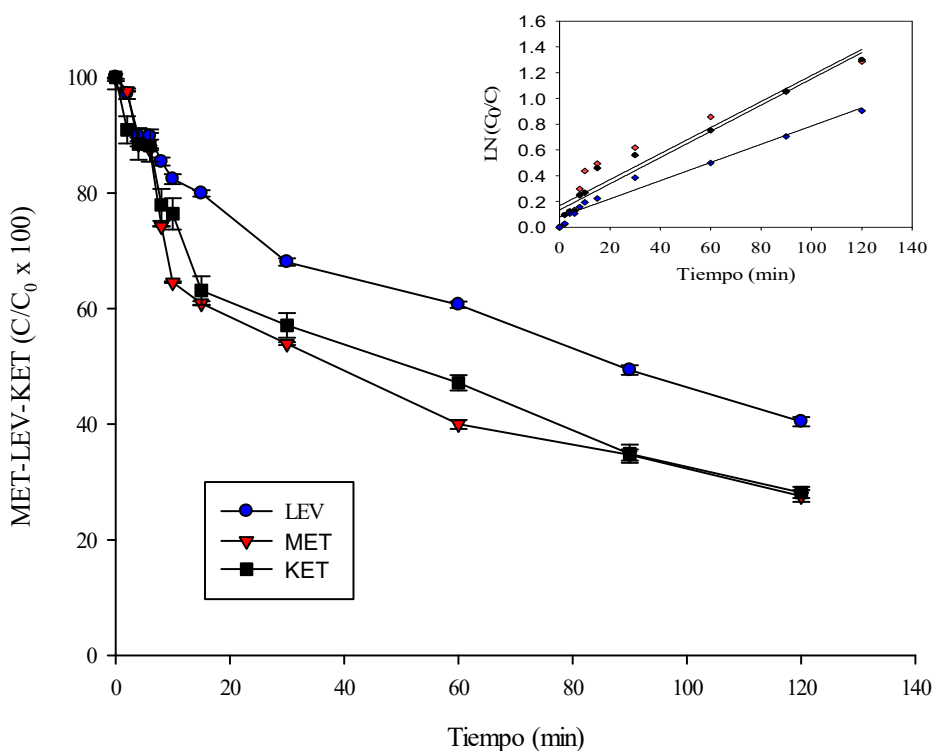
**Fig. 10.** Fotólisis de MET-LEV-KET ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3, con una intensidad de  $65 \text{ W m}^{-2}$ .

Una forma para identificar los compuestos originados por la fotólisis es mediante el análisis por cromatografía de líquidos HPLC acoplada a un detector de masas; sin embargo, es importante aclarar que en este proyecto no se analizaron los subproductos de degradación ya que no se contó con la disponibilidad de equipo requerido para el análisis.

La primera degradación por un PEO se realizó mediante la oxidación anódica con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en ausencia de radiación a  $0.1 \text{ A}$  de intensidad de corriente. En la Figura 11 se muestra el descenso de la concentración inicial de cada fármaco en función del tiempo de electrólisis hasta alcanzar 59.55, 71.81 y 72.81% del KET, LEV y MET, respectivamente después de 120 min. Cabe destacar, que la degradación parcial de los fármacos se da por la poca producción de los radicales libres ya que solo se cuenta con el proceso de formación de radicales ( $\text{DDB}^\bullet\text{OH}$ ) a la contribución del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bajo este proceso el MET fue el fármaco que obtuvo un mayor descenso en su



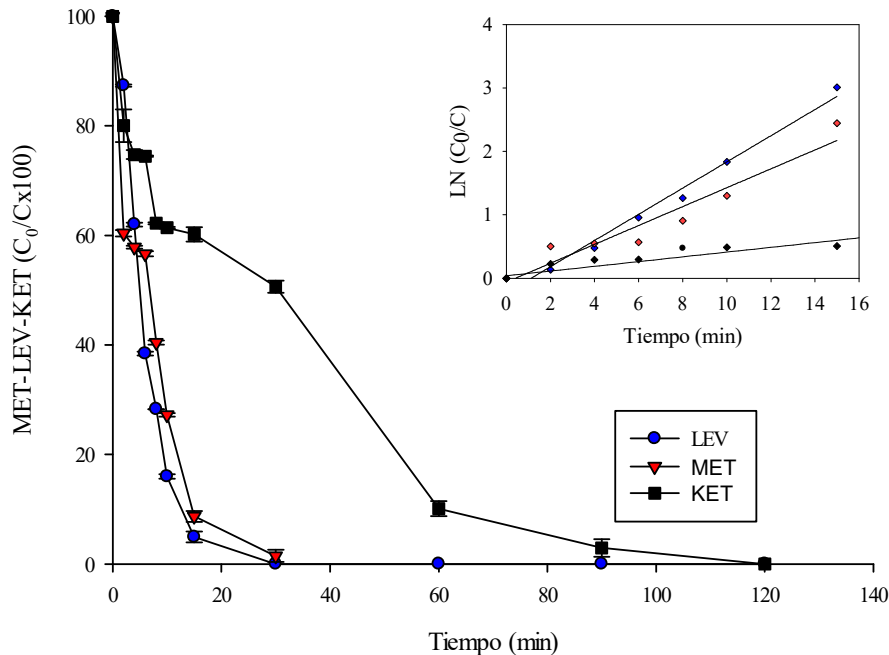
concentración inicial, ligeramente mayor al LEV y siendo el más susceptible a la oxidación al menos en este proceso inicial. Esto se puede observar también con las constantes de velocidad de pseudo primer orden que se obtuvieron para este proceso electroquímico, mostradas en el inserto de la Figura 11. Para este proceso se obtuvieron constantes cinéticas de  $0.0071 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2= 0.972$ ) ,  $0.010 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2= 0.900$ ) y  $0.0102 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.956$ ), para LEV, MET y KET, respectivamente.



Se observa también que las pendientes para MET y KET son bastante cercanas, incluso quedando casi paralelas y siendo sus constantes bastante similares (0.010 y 0.012, respectivamente), se asume que su degradación se da de manera simultánea en este proceso, seguido por la degradación del LEV.

Por otro lado, la degradación se intensificó tras la adición de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) en el proceso de electro-Fenton (EF), al alcanzar el 100% de la degradación de los tres fármacos prácticamente a los 90 min de electrólisis. Cabe destacar que dentro de los primeros 15 min de reacción se completó el 95.03% de la degradación del MET y LEV, siendo este último el fármaco más susceptible a la degradación mediante EF. Tales resultados se muestran en la gráfica de la Figura 12.

Adicionalmente, se puede observar un descenso abrupto de la concentración inicial a 38.59, 72.78 y 84.01% para el KET, MET y LEV, respectivamente en los primeros 10 min de reacción. Esto tiene lugar posiblemente a la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los primeros minutos de reacción, ya que la eficiencia en la producción de este oxidante es de 98.88% en los primeros 20 min de reacción al aplicar 0.1 A de intensidad de corriente; por lo tanto, la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  a través de la reacción de Fenton tendría lugar como reacción predominante (Ecuación 2).

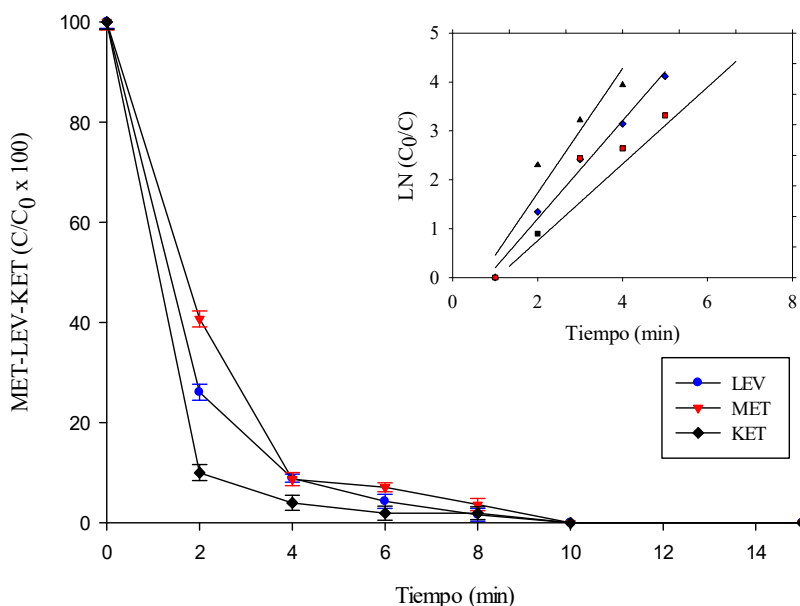


**Fig. 12.** Degradación de MET-LEV-KET ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante EF en  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 3 aplicando, con  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , 0.1 A de corriente.

Se puede observar que para este proceso el fármaco más rápido en degradar fue el LEV, diferencia del proceso OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donde el KET fue el fármaco que obtuvo la mayor velocidad de degradación. Esto se respalda con las constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidas para el proceso EF, las cuales fueron 0.206 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.982), 0.143 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.978) y 0.037 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>= 0.973), para LEV, MET y KET, respectivamente. No obstante, una posible explicación a esto se debe a que el sistema, a pesar de no ser selectivo, no establece una prioridad en el orden de degradación; lo que conlleva a un orden de degradación completamente arbitrario por los radicales •OH al presentarse los tres compuestos en mezcla [61].

Finalmente, se evaluó la degradación de los fármacos con la aplicación del proceso FEFS. La irradiación de luz solar simulada con una intensidad de 65 W m<sup>-2</sup> reflejó la efectividad de este proceso sobre OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF, tras la remoción completa de los fármacos en tan solo 15 min de reacción (Fig. 13). Es importante resaltar que se observa la misma tendencia de degradación que en el proceso de EF, al remover el 59, 73 y 83% del MET, LEV y KET, respectivamente, en los primeros 2 min de reacción; siendo el KET el fármaco más fotosensible de los tres. Resultados que confirman lo observado en la fotólisis (Fig. 10), donde se presenta el mayor porcentaje de degradación del KET por la acción de la luz solar en 120 min de exposición.

Para este proceso electroquímico, se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo primer orden de 1.274 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.921), 1.00 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>= 0.988) y 0.833 min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>= 0.942) para KET, LEV y MET, respectivamente. Se puede observar que las tres pendientes se encuentran casi paralelas entre sí en el inserto de la figura 13. Esto se debe principalmente a la rápida degradación de los fármacos, la cual se atribuye principalmente a la degradación propiciada por la fotólisis de los compuestos; pero también en gran proporción a la alta producción de radicales •OH generados por las reacciones de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ecuación 1) y por el proceso EF, (Ecuación 2), así como a la fotólisis de especies como Fe(OH)<sup>2+</sup>, que contribuyen a la generación de radiales •OH (Ecuación 5).



**Fig. 13.** Degradación de MET-LEV-KET (30 mg L<sup>-1</sup>) mediante FEFS en 0.1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3, con 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> aplicando 0.1 A de corriente, con una intensidad de 65 W m<sup>-2</sup>.

Es importante considerar que, al tratarse de un sistema electroquímico a corriente constante, existe la presencia de otras especies de poder oxidante que contribuyen a la degradación; tal es el caso de SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>•, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre otras. El caso más puntual es el de HO<sub>2</sub>• y S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Por un lado, la especie HO<sub>2</sub>• (E°= 1.00 V vs. ENH) posee un poder oxidante menor al •OH (E°= 2.8 V vs. ENH) y se forma por el exceso de Fe<sup>3+</sup> en el seno de la solución, seguido por la Ecuación 22 [62,63].



Por otro lado, en la Ecuación 23, muestra la formación de la especie S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tras la oxidación de los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el ánodo, producto de la disociación del electrolito soporte, reactivo excedente del sistema (0.1 mol L<sup>-1</sup>) [64].



Estas especies oxidantes contribuyen en la degradación efectiva de la mezcla de fármacos, en conjunto con los radicales  $\bullet\text{OH}$ ; sin embargo, el proceso de degradación no garantiza la remoción total de la materia orgánica en la solución. Por lo tanto, para determinar la efectividad y eficiencia de los PEAO en la remoción de la materia orgánica producto de la mezcla MET-LEV-KET, es necesario realizar un análisis más exhaustivo, que permita evaluar y determinar el contenido de carbono orgánicos remanente en la solución. Este parámetro se determina mediante el análisis del carbono orgánico total (COT), el cual evidencia la transformación de la materia orgánica a  $\text{CO}_2$ , agua y compuesto inorgánicos, en un proceso denominado mineralización [65,66].

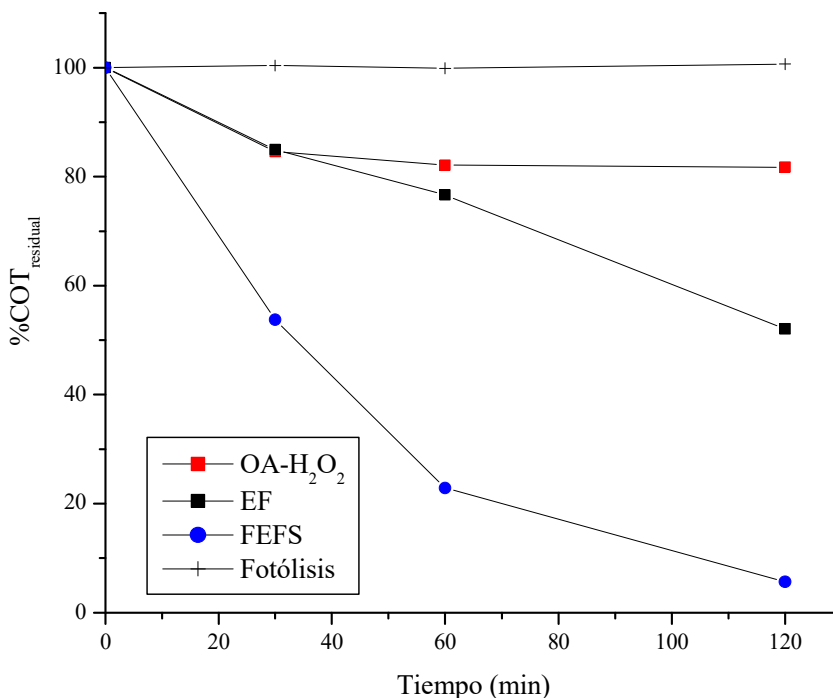
En este trabajo se evaluó el grado de mineralización mediante COT evaluando los tres PEAO. Los resultados de la mineralización de la mezcla se discuten a continuación.

### 3.5. Mineralización de MET-LEV-KET

El grado de mineralización se evaluó mediante el análisis del COT para los tres PEAO, para lo cual se tomaron alícuotas al del 10 mL adicionando posteriormente 2 mL de agua destilada para completar el volumen requerido para el análisis

La Figura 14 muestra el abatimiento del COT para cada PEAO en los  $t = 0, 30, 60$  y  $120$  min, donde se observa una remoción por parte de OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEFS de 18.27, 47.97, 94.35% respectivamente a 120 min. El bajo abatimiento del COT por OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , es atribuido a la acción de los radicales fisisorbidos sobre la superficie del ánodo ( $\text{BBD}\bullet\text{OH}$ ), lo cuales, debido a esta condición, mantienen una lenta oxidación con los contaminantes [67]. A sí mismo, para que se de esta interacción, se debe recurrir a un agente externo que provoque el movimiento constante de la materia orgánica hacia el ánodo, por lo que la mineralización completa de los fármacos tendría lugar en un tiempo muy prolongado. No obstante, estos resultados son comparables con los reportados por Coria *et al*, quienes obtuvieron el 15% de la mineralización del

levofloxacin (60 mg L<sup>-1</sup>) en 360 min, mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando un ánodo de Pt. La razón principal por lo cual se logró un porcentaje mayor en la mineralización de la mezcla de fármacos en este proyecto, se debe principalmente al uso del ánodo DDB, el cual, a diferencia del electrodo de Pt, es considerado como un electrodo no activo (ver sección 1.1.2.2) [67,68] .



**Fig. 14.** Mineralización de MET-LEV-KET (30 mg L<sup>-1</sup>) mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF, FEFS en 0.1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH 3, aplicando 0.1 A de corriente, con una intensidad de 65 W m<sup>-2</sup>.

Respecto a la mineralización lograda con el EF, se puede observar en la Figura 14 la contribución de este proceso, ya que se logra mineralizar 20% más respecto al OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta diferencia se logra con la adición de Fe<sup>2+</sup>, lo cual provoca que la activación de la reacción de Fenton en el sistema y los compuestos puedan degradarse con mayor rapidez; logrando la eliminación del 47% del COT después de 120 min de electrolisis.

La mineralización parcial por parte del proceso EF, se debe a la formación de subproductos de degradación que se generan tras el rompimiento de los anillos aromáticos. Estos subproductos son conocidos como ácidos carboxílicos de cadena corta (ácidos oxálico, oxámico, fumárico, maleico, fórmico, entre otros) y son altamente complejantes con los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en la solución (ver sección 1.1.2.2) [60]. Tras la formación de estos intermediarios, el proceso de mineralización llega a un límite debido a la incapacidad de los radicales  $\bullet\text{OH}$  para oxidar dichos complejos de hierro(III)-carboxilato [69]. Por otro lado, se sabe que estos complejos constituidos en su mayor parte por ácido oxálico y oxámico, y que ambos son predecesores del  $\text{CO}_2$ . [69,70]. El COT residual observado en diversos estudios se atribuye a presencia principalmente de estos ácidos. Cabe mencionar que eventualmente el proceso de OA, o bien  $\text{OA-H}_2\text{O}_2$ , tiene el poder oxidante para descomponer estos compuestos, pero se requieren tiempos muy prolongados de electrólisis.

El proceso FEFS ha demostrado que puede lograr la mineralización completa de los compuestos orgánicos, ya que se logró una disminución adicional de COT del 48% con respecto del EF, alcanzando una mineralización > 90% al exponer el sistema bajo la incidencia de luz solar simulada.

La acción de la luz solar simulada ( $65 \text{ W m}^{-2}$ ) en FEFS, al igual que en la degradación, mejora el abatimiento del COT, ya que esta condición logra ejercer una fotólisis efectiva de los complejos de hierro carboxilato y logran la reducción de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , que eventualmente reiniciarían el ciclo de la reacción de Fenton en la solución. Esto se puede confirmar en la Figura 15 que muestra la decoloración luego de 120 min de la solución en FEFS, ya que la formación de estos complejos genera una coloración amarilla que se mantiene únicamente en el procesos de EF. Por estas razones, es evidente la superioridad de este proceso respecto a EF y  $\text{OA-H}_2\text{O}_2$  al lograr > 90% de la mineralización de MET-LEV-KET en únicamente 120 min.



**Fig. 15.** a) Coloración de la solución al inicio del experimento; b) Decoloración de la solución después de 120 min de reacción mediante FEFS

En este proyecto se decidió mantener constante la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ), la intensidad de corriente ( $0.1 \text{ A}$ ), así como la concentración de los fármacos, que en total es  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Estos factores tienden a variarse para encontrar resultados óptimos; aunque se ha reportado que cantidades altas de catalizador  $> 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  alteran de manera negativa el proceso de mineralización. Tal es el caso de Pérez *et al*, quienes reportaron una inhibición en la mineralización del metronidazol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) del 40 al 20% al adicionar  $1.0$  y  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Dicho efecto se debe al aumento de la reacción parásita descrita en la Ecuación 24, la cual que se lleva acabo de manera simultánea tras el aumento de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  en la solución y que deriva en el consumo de radicales  $\bullet\text{OH}$ .



No obstante, la concentración del contaminante también juega un papel importante, ya que se ha demostrado que las altas concentraciones de contaminante inhiben también el proceso de mineralización, debido al exceso de carga orgánica en solución. Coria *et al*, reportaron un descenso en la mineralización del levofloxacinó al variar la concentración de  $30$  a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . En dicho experimento, se observa un decremento en la tasa de mineralización cuando la concentración aumenta de  $40$  hasta



60 mg L<sup>-1</sup> al alcanzar el 100% de la mineralización del levofloxacin en 360 min, en comparación con la mineralización completa a los 180 min cuando la concentración fue de 30 mg L<sup>-1</sup>.

Por otro lado, la intensidad de corriente es otro factor fundamental para lograr una mineralización efectiva en un menor tiempo, debido al aumento de la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y por ende la generación de radicales •OH; sin embargo, se ha demostrado que las altas intensidades o densidades de corriente tienen un efecto positivo sólo a un nivel intermedio, ya que dentro del proceso de FEF la intensidad de radiación es crucial para la fotodescarboxilación de los complejos. Dicho de otra manera, el exceso de radicales •OH en la solución no genera un cambio significativo en la mineralización más que el efecto de la radiación [71].

Por estas razones, en este proyecto se mantuvieron constantes los factores de ya antes mencionados para justificar el aumento de la radiación solar simulada con respecto al promedio de la zona, lo cual permitió mineralizar el 94.35% de la mezcla MET-LEV-KET en 120 min, mediante FEFS.

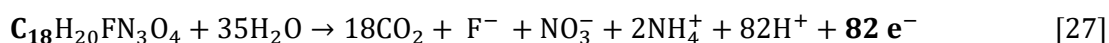
### 3.5.1. Eficiencia corriente de mineralización de MET-LEV-KET

La eficiencia corriente de mineralización (%ECM) para la mezcla fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\%MCE = \frac{nFV\Delta(COT_{exp})}{4.32 \times 10^7 mIt} \quad [25]$$

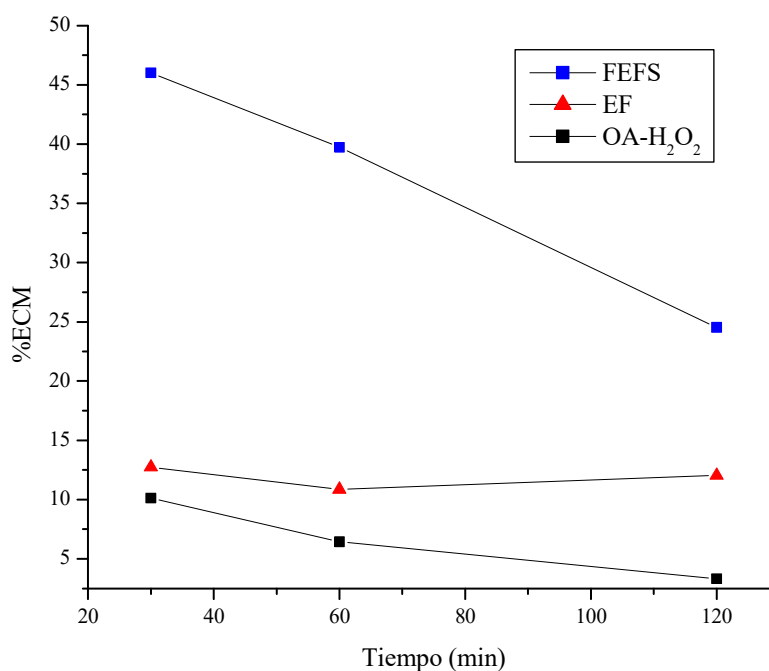
Donde  $F$  es la constante de Faraday (96487 c mol<sup>-1</sup>);  $V$  es el volumen de la solución (0.3 L);  $\Delta(COT_{exp})$  es la disminución del COT (mg L<sup>-1</sup>);  $4.32 \times 10^7$  es el factor

de homogenización ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$ );  $I$  es la intensidad de corriente (0.1 A) para todos los PEAQ;  $t$  es el tiempo total de reacción de mineralización (2 h);  $m$  es el número de átomos de carbono (39 para la mezcla MET-LEV-KET) y  $n$  es el número de electrones requeridos para la mineralización de la mezcla, que para este caso, es de 196; considerando las siguientes reacciones de mineralización reportadas por Pérez *et al.* para el metronidazol (Ecuación 26) y Coria *et al.* para el levofloxacin (Ecuación 27). En el caso del ketorolaco, se siguió la misma metodología reportada por Pérez *et al.*, donde se reporta que los nitrógenos de la molécula del metronidazol siguen la vía de formación a nitrato (Ecuación 28).



La %ECM permite evaluar el poder oxidante de cada PEAQ aplicado en la mineralización de MET-LEV-KET; en otras palabras, permite evaluar el grado de recalcitrancia de la mezcla de fármacos, permitiendo determinar la eficiencia de cada proceso al llevar a cabo su mineralización [72–74].

En la Figura 16 se muestra las ECM para cada PEAQ, se puede notar que en los primeros minutos de cada experimento se logra la mayor eficiencia; siendo FEFS el proceso con mayor eficiencia de mineralización alcanzando un valor máximo de 45.09% con respecto a un 12.48 y 9.92% del EF y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Es evidente que tras la adición de Fe<sup>2+</sup> el proceso de mineralización mejora debido a la acción de los radicales •OH producto de la reacción de Fenton; sin embargo, el incremento es de apenas 2.56 %.



**Fig. 16.** Eficiencia corriente de mineralización de MET-LEV-KET ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEFS a 0.1 A de corriente.

Por otro lado, la ECM del proceso FEFS es más alta debido a que presenta mayor abatimiento del COT, debido a la contribución de la radiación tanto en la degradación de los compuestos como en la fotólisis de los complejos Fe(III)-carboxilato; que como se mencionó, son la fase previa a formación de CO<sub>2</sub>. Es importante aclarar que esta contribución no está involucrada en la ecuación del cálculo de la eficiencia de corriente; por lo que esta aportación incrementa de manera considerable la eficiencia de mineralización de los sistemas FEFS. Cabe mencionar que existen sistemas que emplean la radiación solar natural, lo cual les da la ventaja de obtener esta aportación de manera gratuita.

A tiempos de electrólisis posteriores a los 30 min, la ECM tiende a disminuirse con el tiempo y se debe principalmente al lento descenso del COT a medida que pasa el tiempo. En el caso del proceso EF no se observa un cambio aparente en ECM debido a que el cambio en el COT es mínimo por unidad de tiempo y presenta una tendencia

prácticamente lineal en los tiempos en los cuales fueron evaluadas las muestras. Por su parte, en el proceso de FEFS, la disminución dentro de los primeros 30 min de reacción es mayor, por lo que se logran eficiencias altas; sin embargo, en la disminución en el COT tiende a ser menor en los siguientes 60 y 120 min. La disminución en la ECM se atribuye a la dificultad que se presenta para eliminación del COT, ya que al inicio se tiene una gran concentración y a medida que se va eliminando también se vuelve más difícil su mineralización.

Adicionalmente, el aumento en la eficiencia está relacionado con el consumo energético, ya que cuando se logran altas eficiencias menor es el gasto energético. Es por ello, que el aumento de las intensidades o densidades de corriente, disminuyen la ECM. Cabe mencionar, que en este trabajo no se observó esta tendencia, debido a que se trabajó con una sola intensidad de corriente.

### **3.6 Análisis de los subproductos de degradación**

#### **3.6.1 Ácidos carboxílicos de cadena corta**

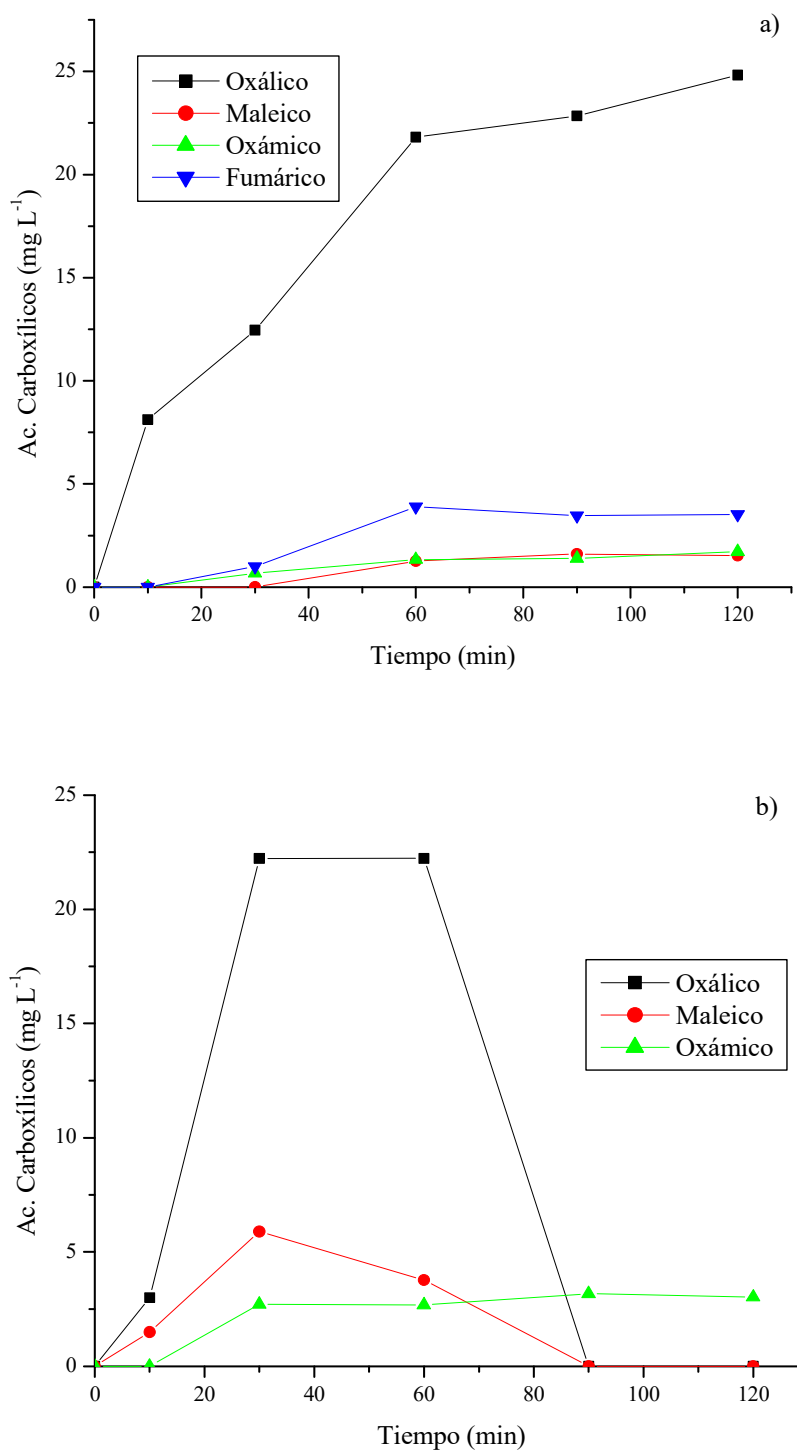
Como un análisis previo a la mineralización de la mezcla, se realizó la identificación y cuantificación de compuestos de menor tamaño conocidos como ácidos carboxílicos de cadena corta, cuya formación, se atribuye principalmente a la fragmentación de las cadenas alifáticas y anillos aromáticos de las moléculas. Dentro de los procesos EF y FEFS, se ha logrado detectar la presencia de los ácidos málico, maleico, fumárico, tartárico, butírico, oxálico, oxámico, entre otros [75–77]. En caso específico de este trabajo se logró detectar únicamente la presencia de los ácidos oxámico, oxálico, maleico y fumárico para los procesos de EF y FEFS.

En la Figura 17-a, se muestra la formación de estos ácidos en el proceso de EF, siendo el ácido oxálico el compuesto detectado a la mayor concentración, alcanzando una concentración final de 24.8 mg L<sup>-1</sup>; mientras que los ácidos maleico, oxámico y fumárico, se lograron detectar a una concentración final de 1.5, 1.7 y 3.5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

La presencia de estos ácidos se debe al rompimiento completo de las 3 moléculas debido a la oxidación que ejercen de los radicales  $\bullet\text{OH}$  [78]. El caso más específico correspondería al ácido oxámico, cuya presencia se deriva principalmente por la liberación de los grupos amino presentes en las 3 moléculas.

Por otro lado, estos remanentes al final de la reacción indican la formación de los complejos de hierro(III)-carboxilato, responsables de la mineralización parcial de la mezcla mediante EF (47.92%). Por su parte, la Figura 17-b, muestra la fotodescarboxilación de dichos complejos mediante el proceso FEFS. En dicho gráfico, se observa el equilibrio alcanzado por los ácidos oxálico y maleico, así como su posteriormente descomposición mediante la acción de los  $\bullet\text{OH}$  y la luz solar, después de alcanzar una concentración de 22.2 y 3.7  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Esta misma tendencia se observó para el ácido fumárico el cual no logró ser detectado en este proceso debido a la susceptibilidad de este compuesto a la luz solar.

No obstante, el ácido oxámico se presentó con un remante de 3.01  $\text{mg L}^{-1}$  al final de la reacción, lo que confirma la estabilidad del complejo hierro(III)-oxamato, con respecto a los demás complejos formados en este sistema después de 120 min de reacción. Resultados comparables con los obtenidos por Guelfi *et al.* 2019 [79] quienes reportaron la presencia de ácido oxámico con una concentración de 11.01  $\text{mg L}^{-1}$  en 120 min y su completa eliminación después de 365 min.



**Fig. 17.** Formación de ácido oxálico, maleico, oxámico y fumárico en la degradación de MET-LEV-KET mediante a) EF y b) FEFS a 0.1 A.

Sin embargo, la concentración final del ácido oxámico ( $3.01 \text{ mg L}^{-1}$ ), para este proyecto, equivale  $0.81 \text{ mg L}^{-1}$  (5.56%) del COT residual, siendo innecesaria alargar el tiempo de electrólisis para su eliminación completa.

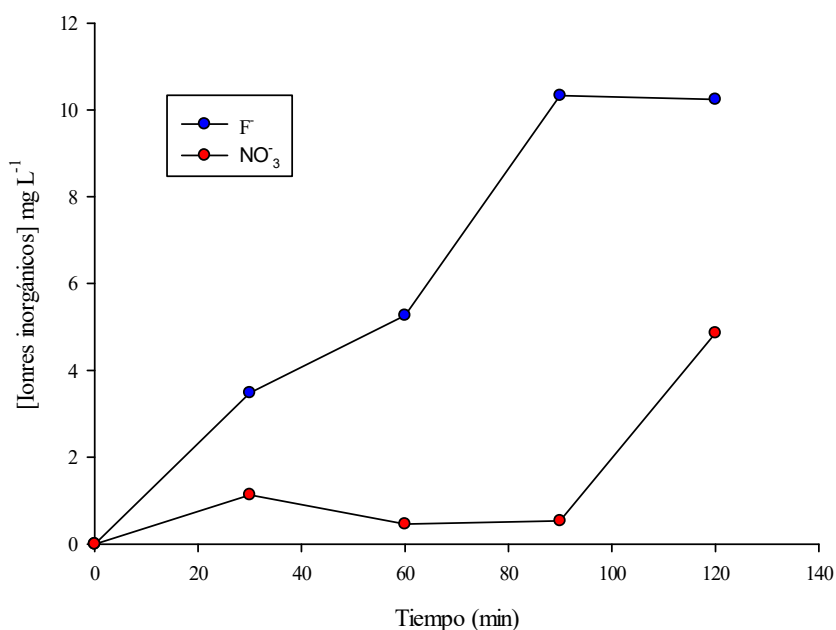
De acuerdo con el balance general de COT, alrededor del 80% corresponde a los ácidos cuantificados mediante la cromatografía de exclusión iónica y el 20% restante puede corresponder a distintos subproductos de formación, incluyéndose ácidos presentes a nivel traza o compuestos orgánicos de menor tamaño que debido a la sensibilidad del equipo no logran ser detectados mediante las cromatografías de exclusión iónica y fase reversa.

### 3.6.2. Iones inorgánicos

Al igual que los ácidos carboxílicos, en el proceso de la mineralización de los contaminantes se genera la liberación de iones inorgánicos presentes inicialmente como heteroátomos de las moléculas. En este trabajo se logró determinar la evolución de los iones  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  únicamente en el proceso de FEFS, que se muestran a continuación en el gráfico de la Figura 18.

Inicialmente se observa el rápidamente la formación del ion  $\text{F}^-$ , alcanzando una concentración final de  $10.01 \text{ mg L}^{-1}$  a los 90 min, que corresponden al 100% del flúor total (estequiométrico) de la molécula de la levofloxacin. Esto indica la rápida fragmentación de la molécula y de los subproductos de degradación por la acción de los radicales  $\bullet\text{OH}$ , y de la luz solar. Coria *et al* reportaron el 2-fluoro-5-nitrofenol como último subproducto del LEV a través del mecanismo de degradación mediante FEFS, de donde posiblemente proviene la cantidad total del ion  $\text{F}^-$ .

Por otro lado, luego de 120 min de electrólisis, se obtuvo una concentración de  $4.6 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ . La acumulación de este ion equivale al 42.75% de la cantidad total de nitrógeno de las 3 moléculas.



**Fig.18.** Evolución de  $F^-$  y  $NO_3^-$  en la degradación de MET-LEV-KET mediante FEFS.

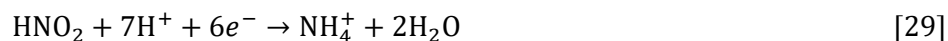
Debido a las condiciones altamente oxidantes del sistema no fue posible la detección de ion al ion  $NO_2^-$ , por lo que 57.25% del nitrógeno restante posiblemente estaría en forma de  $NH_4^+$ ,  $N_2$  gaseoso, o bien, como especies volátiles de nitrógeno.

Algunos autores como Coria *et al* reportaron en sus resultados experimentales que la vía de liberación del nitrógeno total de la molécula del LEV se da en forma de  $NH_4^+$ , mediante FEFS. Sin embargo, Whang *et al.* 2019 reportan la formación de  $NO_3^-$  como la principal vía de transformación del nitrógeno para el mismo compuesto mediante el proceso EF. Por otro lado, Pérez *et al* reportan también esta vía, pero ahora en la degradación del MET mediante FEFS. Aun no se han encontrado estudios en la mineralización del KET por EF o FEFS, por lo no es posible establecer una propuesta de la transformación del nitrógeno total de este compuesto de manera individual.

Elizarragaz *et al*, menciona las posibles dos vías de transformación del  $NO_2^-$ ; ya sea por su oxidación a  $NO_3^-$  o bien, reducirse a  $NH_4^+$  (+ 0.86 vs *ENH*), como se muestra en la Ecuación 29. Esta última posibilidad se ve limitada tras la adición de  $Fe^{2+}$  en el proceso EF debido a la reducción continua del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  en el cátodo (Ecuación 4).



Esta última reacción está favorecida termodinámicamente y, por ende, la reducción a  $\text{NH}_4^+$  tendría lugar en menor medida; por lo tanto, el  $\text{NO}_2^-$  disponible proveniente de la degradación tendría mayor posibilidad de oxidarse a  $\text{NO}_3^-$  por la acción de los radicales  $\bullet\text{OH}$  presentes en la solución.



Debido a que no fue posible medir la evolución del ion  $\text{NH}_4^+$  en este trabajo, es complicado determinar la vía exacta de la transformación del nitrógeno para cada molécula; por lo que puede asumirse que, debido a las condiciones altamente oxidantes del sistema, muy probablemente la vía predominante es la de la formación de  $\text{NO}_3^-$  con un 48.5%, con respecto a un ~37.25% de  $\text{NH}_4^+$  y a un ~20% de especies volátiles de nitrógeno o  $\text{N}_2$  gaseoso.

Es importante considerar que esta tendencia puede variar debido a las variables en el sistema como la concentración de los contaminantes, el efecto de la radiación, la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  producido y las características físico-químicas de las moléculas. Todo esto en conjunto puede favorecer en que la evolución de los iones esté condicionada a los distintos mecanismo de degradación que tomen las moléculas.

Sin embargo, mediante este análisis fue posible confirmar la rápida liberación de los iones, que son la evidencia de la efectiva mineralización de la mezcla MET-LEV-KET; respaldando el análisis del COT y la formación de los ácidos carboxílicos de cadena corta.

### 3.7. Evaluación del efecto de la matriz

El proceso de FEFS se aplicó en una muestra de agua proveniente de un efluente secundario de una PTAR, cuya caracterización fisicoquímica se muestra a continuación en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Caracterización fisicoquímica del efluente secundario (marzo 2021)

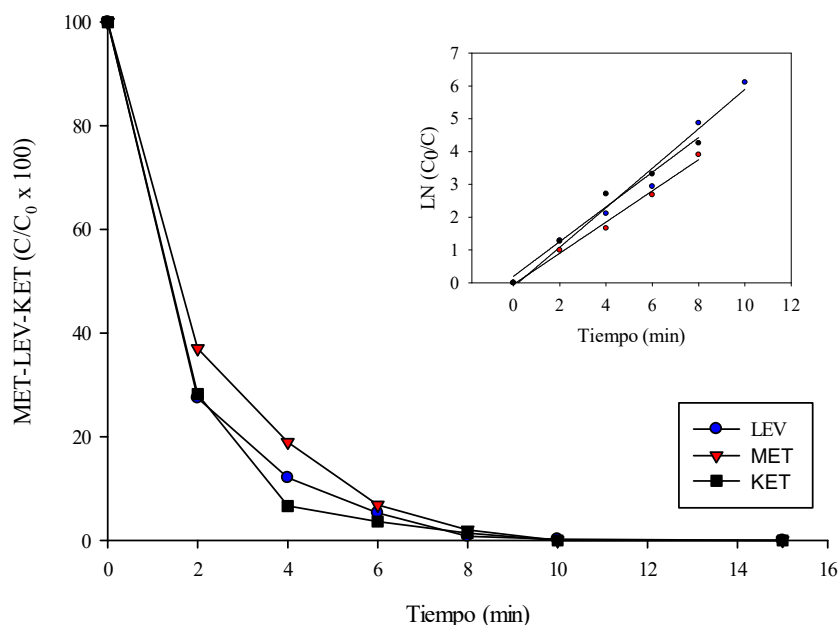
Parámetro	
Conductividad ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	$1337 \pm 11.2$
pH	$18.33 \pm 0.01$
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$4.21 \pm 0.99$
CI ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$73.00 \pm 2.00$
Fluoruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<LOQ
Cloruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$85.82 \pm 0.7$
Nitritos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	N.D*
Nitratos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$16.28 \pm 1.0$
Fosfatos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$3.94 \pm 0.8$
Sulfatos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$140.55 \pm 1.7$

n= 2

\*N.D = No detectado

Los resultados de la degradación de la mezcla MET-LEV-KET se muestran en la Figura 19, donde se observa un descenso en la concentración inicial a los 2 min de electrólisis de 62.98, 71.81 y 72.52% para MET, LEV y KET, respectivamente. La degradación completa del MET y KET se logró alcanzar a los 8 min de reacción; mientras que para el LEV se logró a los 10 min.

El contenido de especies inorgánicas tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , entre otras, puede causar un decremento en la degradación de los contaminantes debido a su funcionalidad como secuestradores de radicales  $\bullet\text{OH}$ , de acuerdo con Garrido-Cárdenas *et al.* En este proceso el contenido total de los iones inorgánicos es aproximadamente  $\sim 318.77 \text{ mg L}^{-1}$ ; sin embargo, la degradación total de la mezcla de fármacos pudo lograrse en 15 min de reacción (Fig. 19)



**Fig. 19.** Degradación de MET-LEV-KET ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) en agua de efluente secundario mediante FEFS en  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 3, con  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , aplicando  $0.1 \text{ A}$  de corriente, con un intensidad de  $65 \text{ W m}^{-2}$

Por otro lado, las constantes de velocidad de pseudo primer orden para este proceso fueron de  $0.602 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.982$ ),  $0.475 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.991$ ) y  $0.529 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.980$ ) para KET, MET y LEV, respectivamente. En el caso del MET y LEV, se observa que sus pendiente logran juntarse (inserto, Fig. 19), ya que su degradación se lleva a velocidades similares. Por el contrario, el KET se degrada aún más rápido debido a la acción de la luz solar, como se había visto anteriormente en FEFS en agua destilada. En la Tabla 10 se resume la comparación entre ambos procesos, donde se observa que la velocidad de degradación se reduce casi a la mitad usando como matriz el agua residual tratada.

**Tabla 10.** Comparativa experimental entre la aplicación del proceso FEFS en matriz real versus agua destilada

Matriz	Compuesto	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	COT (%)
Agua destilada	MET	0.833	0.942	94.03
	LEV	1.00	0.988	
	KET	1.274	0.921	
Efluente secundario	MET	0.475	0.991	63.3
	LEV	0.529	0.980	
	KET	0.602	0.982	

Cabe destacar que, aunque la degradación haya sido completa como en agua destilada; no quiere decir que la mineralización tenga el mismo efecto, ya que es un proceso más prolongado que depende de la cantidad de materia orgánica en solución. En este caso se logró remover  $20.31 \text{ mg L}^{-1}$  del COT después de 120 min, equivalente al 63.33% (Tabla 10), lo que confirma su efectividad incluso en agua residuales; mientras que el 36.67% ( $11.02 \text{ mg L}^{-1}$ ) restante equivale a diversas especies orgánicas, incluyendo ácidos carboxílicos de cadena corta formando complejos con  $\text{Fe}^{3+}$  o bien, con algunos otros metales en solución.

Este descenso parcial puede ser atribuido al contenido materia orgánica en solución y en menor medida al contenido de especies inorgánicas, principalmente al CI ( $77 \text{ mg L}^{-1}$ ). Estas últimas especies, como se mencionó en el párrafo anterior, actúan como secuestradores de radicales libres que eventualmente pudieron ocasionar un decremento en el abatimiento del COT. Por otra parte, para lograr un abatimiento del  $\text{COT} \geq 90\%$ , como lo ocurrido en el agua destilada (94.03%) sería necesario incrementar los tiempos de reacción, de acuerdo con lo reportado por algunos autores [80–82].

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Mediante el proceso foto electro-Fenton se logró el 100% de degradación de los tres fármacos en mezcla y prácticamente la mineralización completa en 120 min de electrólisis.

.

Los cátodos de CM desarrollados a partir de un material comercial demostraron ser capaces de producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  de manera continua, logrando una concentración máxima de  $26.33 \text{ mmol L}^{-1}$ , lo que permite su aplicación en los procesos de EF.

.

La eficiencia en la mineralización de la mezcla MET-LEV-KET se llevó a cabo en el siguiente orden:  $\text{OA-H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{FEFS}$ , (18.3, 48.0, 94.03% en 120 min).

La radiación aplicada tiene un gran efecto en la fotólisis de los tres fármacos; sin embargo, no tiene contribución en la mineralización, mientras que en FEFS se logra una mineralización  $>90\%$ .

La formación de los complejos entre el hierro y los subproductos de degradación se confirma con la coloración amarilla de la disolución, los cuales disminuyen la eficiencia del proceso EF, que se ve reflejado en el COT residual.

La diferencia en la mineralización entre el proceso EF y FEFS se atribuye principalmente a las reacciones de descomposición de los complejos de hierro(III)-carboxilato, ejercida por la radiación solar simulada.

La ECM para el proceso de FEFS fue la más alta registrada (45.09%) en este estudio en comparación a los otros procesos oxidativos y se atribuye a un mayor abatimiento del COT.

Los compuestos presentes en la solución final son ácidos carboxílicos de cadena corta, principalmente ácido oxálico, maleico y oxámico.

La generación y posterior degradación de los ácidos carboxílicos determinados en el proceso de FEFS, permitió confirmar la formación de los complejos de hierro(III)-carboxilato en el proceso de EF, los cuales son destruidos de manera efectiva por los radicales hidroxilo y la luz solar simulada.

Mediante el abatimiento del COT y la evolución de los aniones  $F^-$  y  $NO_3^-$  se confirmó la remoción total de la mezcla MET-LEV-KET mediante el proceso de FEFS.

El proceso FEFS resultó ser efectivo en su aplicación en una matriz de agua residual tratada al degradar por completo la mezcla MET-LEV-KET en 15 min de reacción.

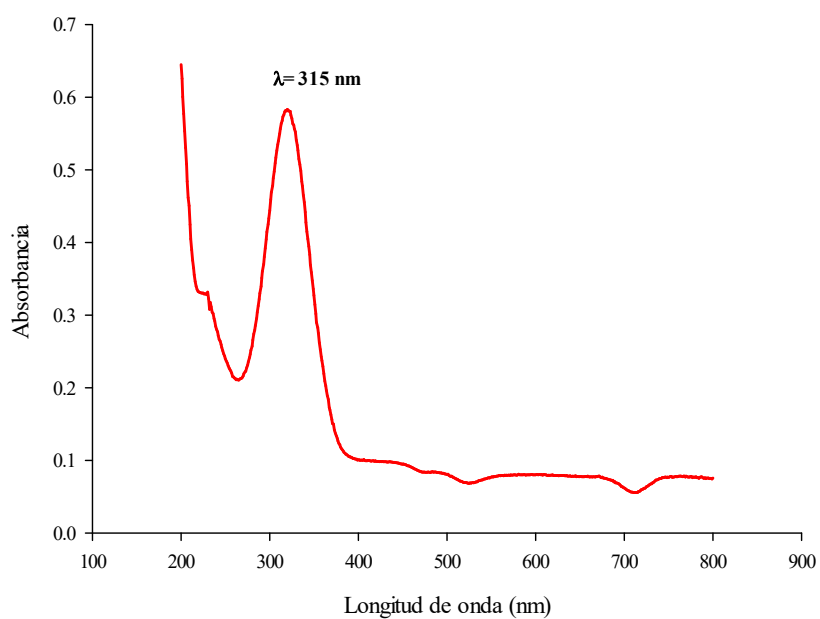
Los electrodos de difusión de aire pueden ser aplicados eficazmente en la degradación de contaminantes emergentes mediante los procesos de EF y FEF.

## APÉNDICE 1

### ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y CURVAS DE CALIBRACIÓN

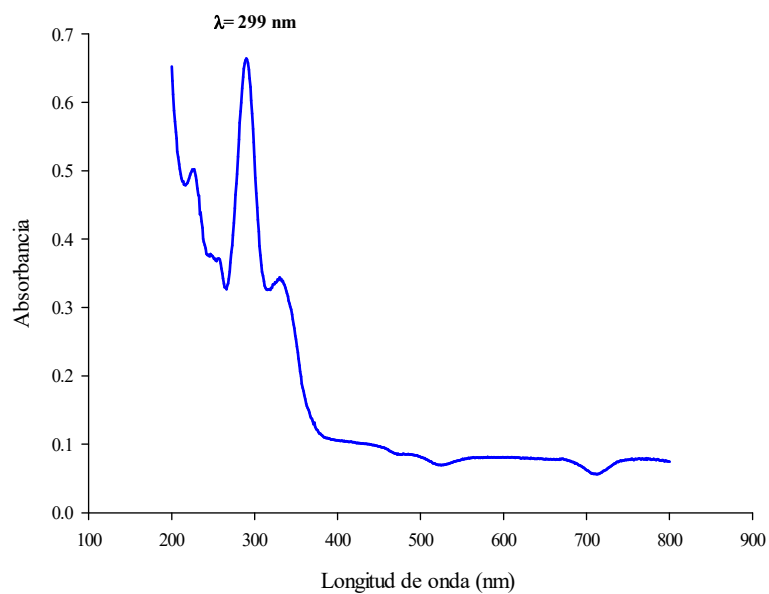
**Espectrofotometría de UV-Vis**

La técnica de espectrofotometría de UV-Vis, como se mencionó anteriormente, se utilizó para la identificación de las longitudes de onda máximas de cada compuesto realizando un barrido espectral de 200 a 800 nm. Los espectros de absorción con su  $\lambda$  máxima a parecen en las Figuras 20-22.

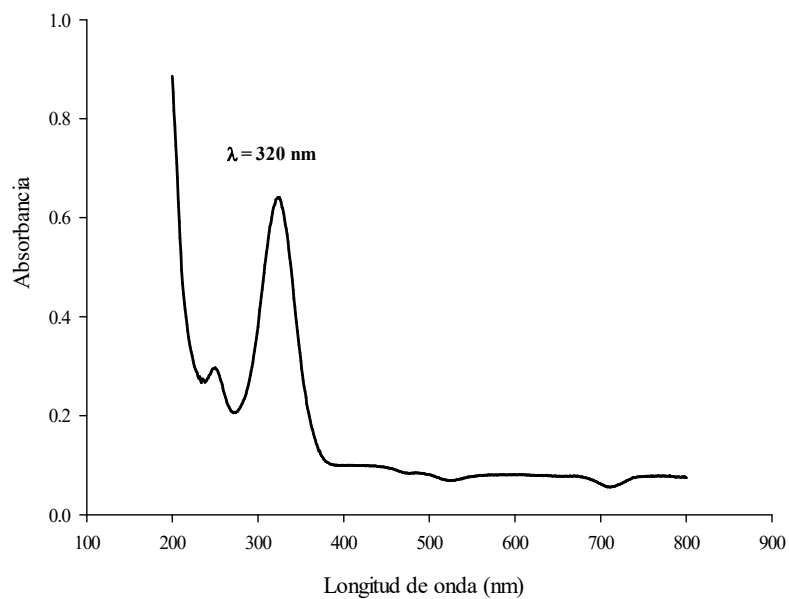


**Fig. 20.** Espectro de absorción del Metronidazol ( $\lambda = 200\text{-}800\text{ nm}$ ) en  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



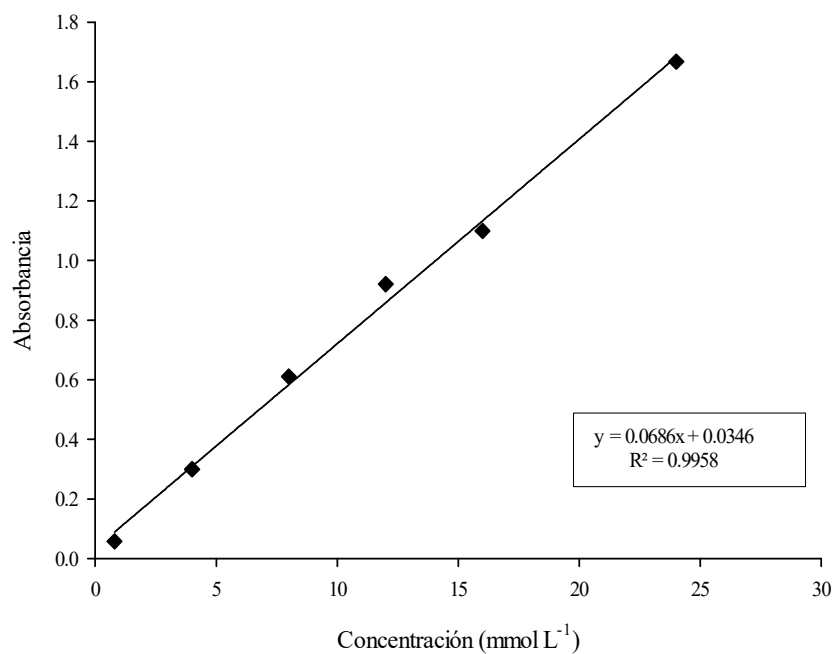


**Fig. 21.** Espectro de absorción del levofloxacino ( $\lambda = 200\text{-}800\text{ nm}$ ) en  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Fig. 22.** Espectro de absorción del ketorolaco ( $\lambda = 200\text{-}800\text{ nm}$ ) en  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Esta técnica también se utilizó para la cuantificación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado por los cátodos de CM; para ello, se construyó una curva de calibración en el rango lineal de 0.8 a 24  $\text{mmol L}^{-1}$ , la cual se muestra en la Figura 23.

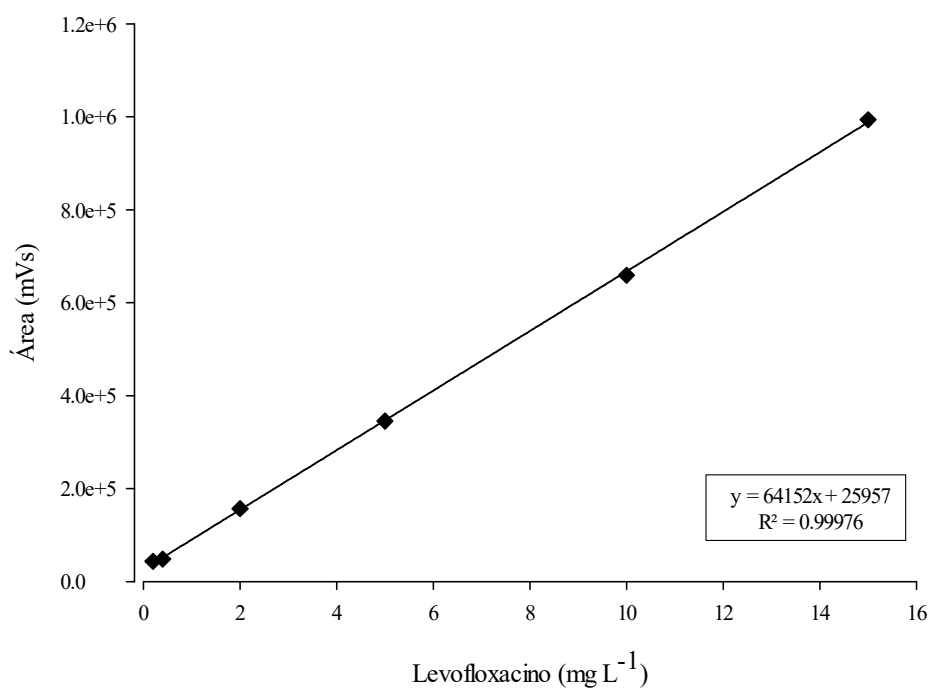


Parámetros analíticos	
Rango lineal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.8-24
Límite de detección ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.5
Límite de cuantificación ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.8

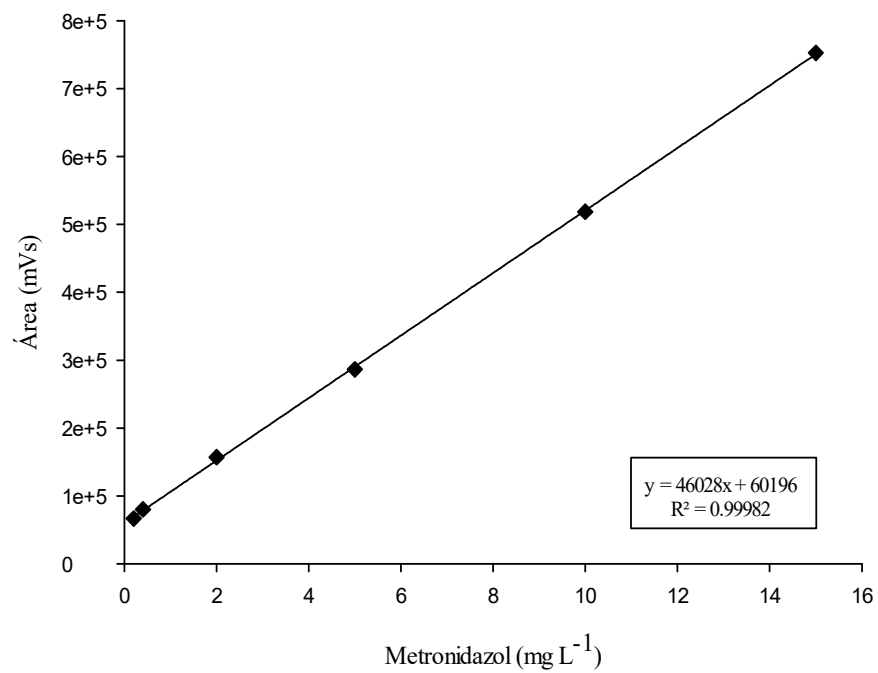
**Fig. 23.** Curva de calibración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\lambda = 410 \text{ nm}$

**Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)**

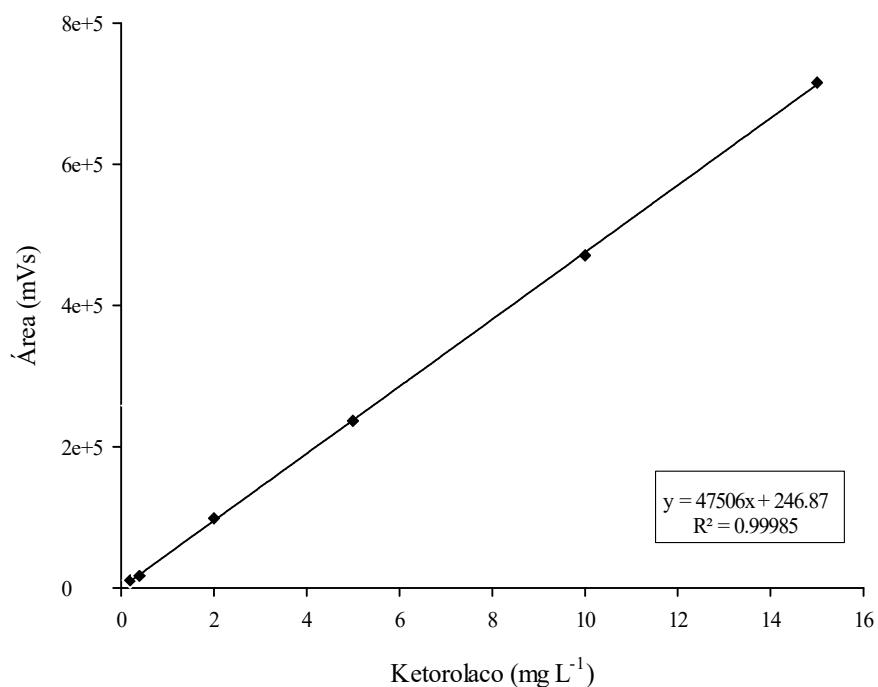
Después de haber obtenido las  $\lambda$  máxima de cada compuesto, se procedió a realizar su separación cromatográfica en mezcla mediante HPLC. Posteriormente, luego de establecer las condiciones cromatográficas, se construyeron las 3 curvas de calibración en el rango lineal de 0.2 a 15 mg L<sup>-1</sup>, las cuales se presentan a continuación en las Figuras 24-26.



**Fig. 24.** Curva de calibración del levofloxacino en columna C18, fase móvil Acetonitrilo: Ácido fórmico 10% a 1 ml L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 299$  nm.



**Fig. 25.** Curva de calibración del metronidazol en columna C18, fase móvil Acetonitrilo: Ácido fórmico 10% a 1 ml L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 315$  nm.



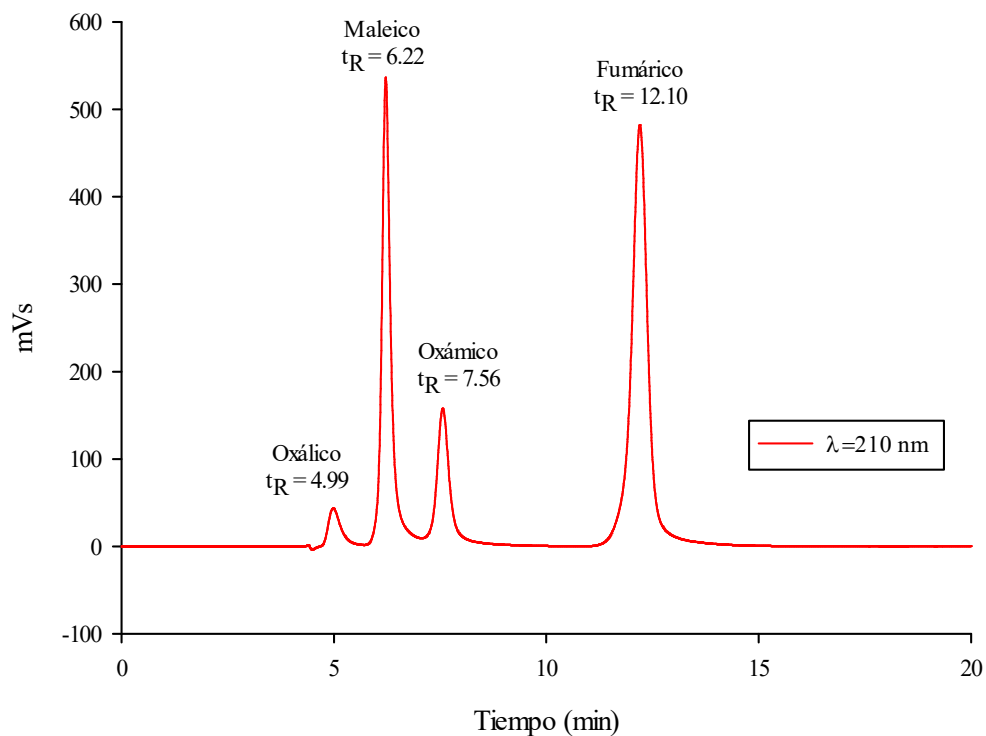
**Fig. 26.** Curva de calibración del ketorolaco en columna C18, fase móvil Acetonitrilo: Ácido fórmico 10% a 1 ml L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 315$  nm.

**Tabla 11.** Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración de MET-LEV-KET

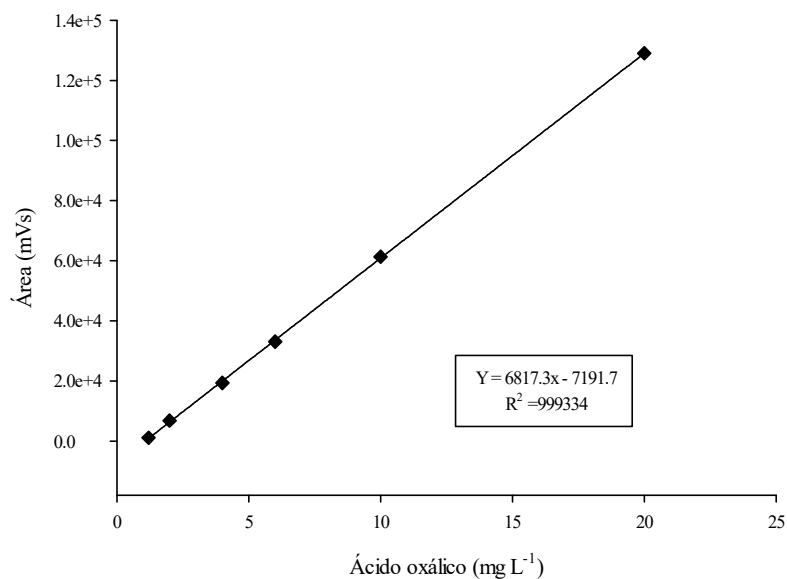
Parámetro	Compuesto		
	Metronidazol	Levofloxacino	Ketorolaco
Columna	C18		
Tiempo de retención (min)	1.9	2.8	7.2
Límite de detección (mg L <sup>-1</sup> )	0.14	0.16	0.13
Límite de cuantificación (mg L <sup>-1</sup> )	0.46	0.53	0.42

**Cromatografía de exclusión iónica**

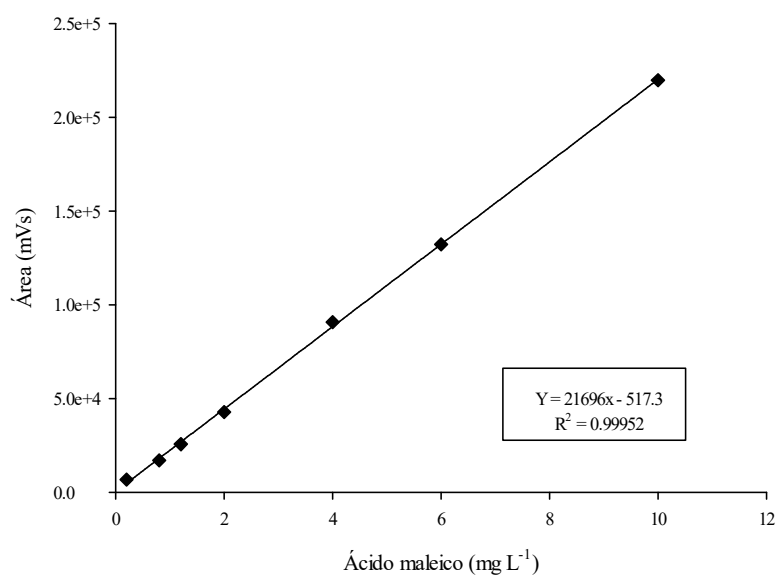
Mediante esta técnica se llevó a cabo la determinación simultánea de los ácidos oxálico, maleico, oxámico y fumárico; cuyo cromatograma se muestra a continuación en la Figura 26. Posteriormente, se construyeron sus respectivas curvas de calibración en el rango lineal de 1.2-50 mg L<sup>-1</sup> para el ácido oxálico y 0.2-10 mg L<sup>-1</sup>, para los ácidos oxámico, maleico y fumárico. Las curvas de calibración muestran en las Figuras 27-29.



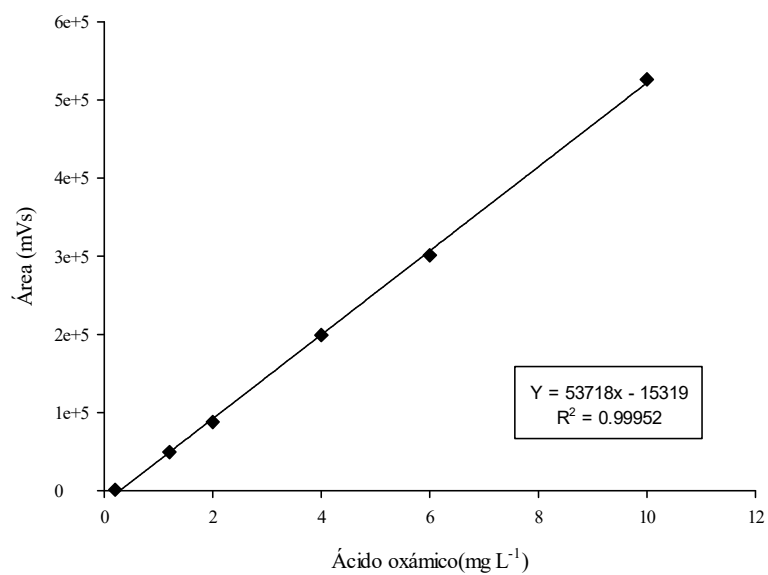
**Fig. 26.** Cromatograma de ácido oxálico, maleico, oxámico y fumárico, en columna de exclusión iónica, fase móvil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 mmol L<sup>-1</sup> a 0.8 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 210 \text{ nm}$ .



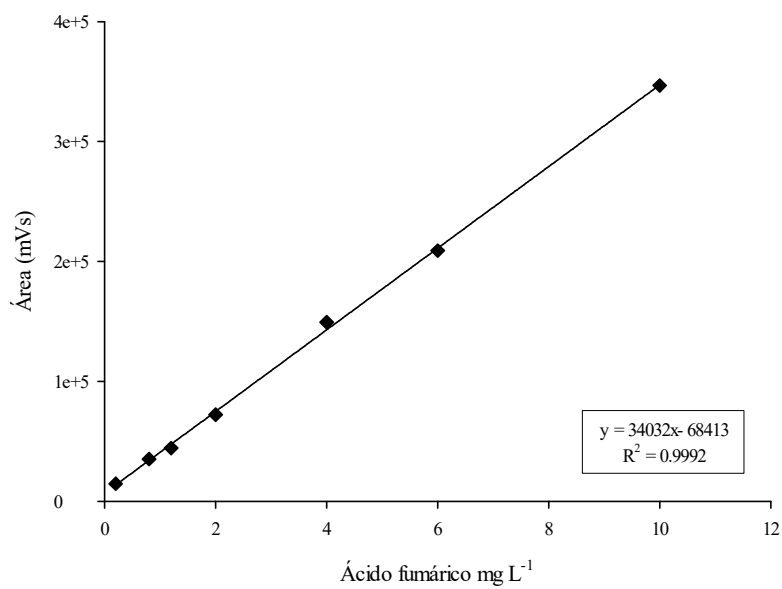
**Fig. 27.** Curva de calibración del ácido oxálico a 0.8 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 210$  nm.



**Fig. 28.** Curva de calibración del ácido maleico a 0.8 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 210$  nm.



**Fig. 28.** Curva de calibración del ácido oxámico a 0.8 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 210$  nm.



**Fig. 29.** Curva de calibración del ácido fumárico a 0.8 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 210$  nm.

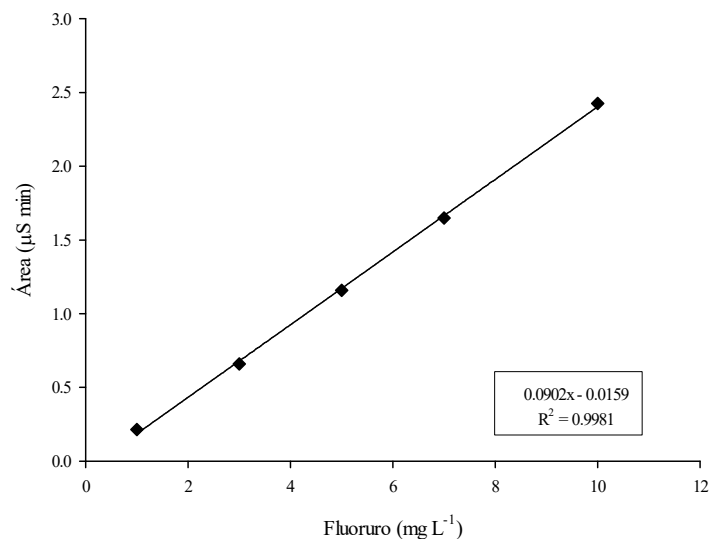


**Tabla 12.** Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración de los ácidos oxálico, maleico, oxámico y fumárico

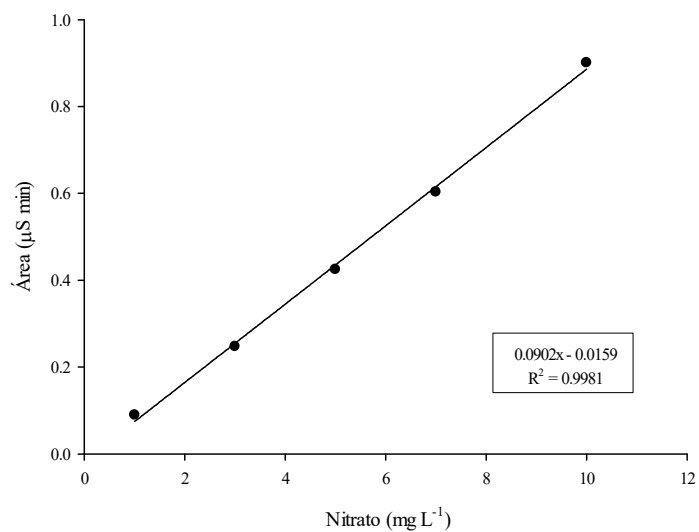
Parámetro	Compuesto			
	Ac. Oxálico	Ac. Maleico	Ac. Oxámico	Ac. Fumárico
Columna	Exclusión iónica			
Tiempo de retención (min)	4.9	6.2	7.5	12.1
Límite de detección ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.23	0.12	0.18	0.17
Límite de cuantificación ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.71	0.42	0.6	0.58

**Cromatografía de Intercambio iónico**

Mediante la cromatografía de intercambio iónico se realizó la cuantificación de los aniones  $F^-$  y  $NO_3^-$ ; para lo cual, se construyeron sus curvas de calibración en el rango lineal de 1 a 10  $mg\ L^{-1}$ . Las curvas de calibración se muestran a continuación en las Figuras 30 y 31.



**Fig. 30.** Curva de calibración del ion  $F^-$  obtenido de la cromatografía iónica con detector de conductividad.



**Fig. 31.** Curva de calibración del ion  $NO_3^-$  obtenido de la cromatografía iónica con detector de conductividad.

REFERENCIAS

- [1] W. Gao, J. Tian, Y. Fang, T. Liu, X. Zhang, X. Xu, X. Zhang, Visible-light-driven photo-Fenton degradation of organic pollutants by a novel porphyrin-based porous organic polymer at neutral pH, 243 (2020) 125334.
- [2] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, 237 (2019) 408–423.
- [3] O. Jensen, H. Wu, Urban water security indicators: Development and pilot, 83 (2018) 33–45.
- [4] L. Mérida Nájera, M. Durán Gómez, M. Escobar Sánchez, E. Mendoza Godines, A.I. Lozada Hernández, M. del R. Romero Ureste, J.M. Betanzos Pérez, H. Juárez Cacahuatitla, M. Hernández López, B. Nájera Islas, Frecuencia de automedicación en pacientes adscritos a un hospital general de zona con medicina familiar en Hidalgo, México, 25 (2017) 12–16.
- [5] M.A. Akhtar, Self medication, 28 (2012) 349–351.
- [6] Z. Li, Y. Sun, Y. Yang, Y. Han, T. Wang, J. Chen, D.C.W. Tsang, Comparing biochar- and bentonite-supported Fe-based catalysts for selective degradation of antibiotics: Mechanisms and pathway, 183 (2020) 109156.
- [7] H. Li, T. Li, S. He, J. Zhou, T. Wang, L. Zhu, Efficient degradation of antibiotics by non-thermal discharge plasma: Highlight the impacts of molecular structures and degradation pathways, 395 (2020) 125091.
- [8] J. Wang, R. Zhuan, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, 701 (2020) 135023.
- [9] H.B. Ammar, M. ben Brahim, R. Abdelhédi, Y. Samet, Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation, 157 (2016) 9–16.
- [10] M. Malakootian, K. Kannan, M.A. Gharaghani, A. Dehdarirad, A. Nasiri, Y.D. Shahamat, H. Mahdizadeh, Removal of metronidazole from wastewater by Fe/charcoal micro electrolysis fluidized bed reactor, 7 (2019) 103457.
- [11] P. Su, M. Zhou, X. Lu, W. Yang, G. Ren, J. Cai, Electrochemical catalytic mechanism of N-doped graphene for enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield and in-situ degradation of organic pollutant, 245 (2019) 583–595.
- [12] J.M. Liu, Z.Y. Ji, Y. bin Shi, P. Yuan, X.F. Guo, L.M. Zhao, S.M. Li, H. Li, J.S. Yuan, Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode, 266 (2020) 115348.
- [13] M.E. Fernández-Cuadros, L.O. Casique-Bocanegra, M.J. Albaladejo-Florín, S. Gómez-Deñás, C. Ramos-Gonzalez, O.S. Pérez-Moro, Bilateral Levofloxacin-Induced Achilles Tendon Rupture: An Uncommon Case Report and Review of the Literature, 12 (2019) 3–7.
- [14] H.H.O. Soto, J.J.R. García, P.G. Suárez, A.M.D. Estrada, Determination of Ketorolac in the Effluent from a Hospital Treating Plant and Kinetics Study of Its Photolytic Degradation, 2017 (2017).
- [15] M.J. Martínez Bueno, S. Herrera, D. Munaron, C. Boillot, H. Fenet, S. Chiron, E. Gómez, POCIS passive samplers as a monitoring tool for pharmaceutical

- residues and their transformation products in marine environment, 23 **(2016)** 5019–5029.
- [16] G. Yilmaz, Y. Kaya, I. Vergili, Z. Beril Gönder, G. Özhan, B. Ozbek Celik, S.M. Altinkum, Y. Bagdatli, A. Boergers, J. Tuerk, Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey, 189 **(2017)**.
  - [17] E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO<sub>2</sub>, 318 **(2017)** 143–152.
  - [18] J. Scaria, A. Gopinath, P. v. Nidheesh, A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process, 278 **(2021)** 124014.
  - [19] G. Divyapriya, R. Srinivasan, I.M. Nambi, J. Senthilnathan, Highly active and stable ferrocene functionalized graphene encapsulated carbon felt array - A novel rotating disc electrode for electro-Fenton oxidation of pharmaceutical compounds, 283 **(2018)** 858–870.
  - [20] Y. Gong, J. Li, Y. Zhang, M. Zhang, X. Tian, A. Wang, Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-Fenton process using an activated carbon fiber felt cathode, 304 **(2016)** 320–328.
  - [21] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F. Manzano-Agugliaro, Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends, 17 **(2020)**.
  - [22] Z. Xiong, Y. Jiang, Z. Wu, G. Yao, B. Lai, Synthesis strategies and emerging mechanisms of metal-organic frameworks for sulfate radical-based advanced oxidation process: A review, **(2020)** 127863.
  - [23] X. Domènech, W. Jardim, M. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, **(2004)**.
  - [24] E. Petrucci, A. da Pozzo, L. di Palma, On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes, 283 **(2016)** 750–758.
  - [25] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, 219 **(2018)** 189–207.
  - [26] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, 202 **(2017)** 217–261.
  - [27] S.T. McBeath, D.P. Wilkinson, N.J.D. Graham, Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review, 5 **(2019)** 2090–2107.
  - [28] H. Luo, C. Li, C. Wu, W. Zheng, X. Dong, Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode, 186 **(2015)** 486–493.
  - [29] H. Luo, C. Li, C. Wu, W. Zheng, X. Dong, Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode, 186 **(2015)** 486–493.
  - [30] X. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, L. Luo, Y. Yang, H. Huang, H. Peng, L. Tang, Y. Mu, Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps, 347 **(2018)** 379–397.

- [31] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application, 42 **(2012)** 251–325.
- [32] S.O. Ganiyu, M. Zhou, C.A. Martínez-Huitle, Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, 235 **(2018)** 103–129.
- [33] R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites in nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction, 1–2 **(2018)** 227–249.
- [34] A.R. Silva Olaya, Estudio de la reaccion de reducci3n de ox3geno sobre electrodos mono cristalinos de platino modificados con peliculas delgadas de polianilina, **(2012)** 86. <http://www.bdigital.unal.edu.co/10682/>.
- [35] S.O. Ganiyu, T.X. Huong Le, M. Bechelany, G. Esposito, E.D. van Hullebusch, M.A. Oturan, M. Cretin, A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process, 5 **(2017)** 3655–3666.
- [36] H. Roth, Y. Gendel, P. Buzatu, O. David, M. Wessling, Tubular carbon nanotube-based gas diffusion electrode removes persistent organic pollutants by a cyclic adsorption - Electro-Fenton process, 307 **(2016)** 1–6.
- [37] H. Zhao, Y. Chen, Q. Peng, Q. Wang, G. Zhao, Catalytic activity of MOF(2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and [rad] OH generation in solar photo-electro-Fenton process, 203 **(2017)** 127–137.
- [38] B. Garza-Campos, D. Morales-Acosta, A. Hernández-Ramírez, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, J. Manríquez, E.J. Ruiz-Ruiz, Air diffusion electrodes based on synthesized mesoporous carbon for application in amoxicillin degradation by electro-Fenton and solar photo electro-Fenton, 269 **(2018)** 232–240.
- [39] T. Lin, I.-W. Chen, F. Liu, C. Yang, H. Bi, F. Xu, F. Huang, is contrasted with the vortex occurrence probability, as a function of  $V_0 / E$ , 350 **(2015)**.
- [40] H. Yang, M. Zhou, W. Yang, G. Ren, L. Ma, Rolling-made gas diffusion electrode with carbon nanotube for electro-Fenton degradation of acetylsalicylic acid, 206 **(2018)** 439–446.
- [41] M. Villanueva-Rodríguez, R. Bello-Mendoza, A. Hernández-Ramírez, E.J. Ruiz-Ruiz, Degradation of anti-inflammatory drugs in municipal wastewater by heterogeneous photocatalysis and electro-Fenton process, 40 **(2019)** 2436–2445.
- [42] A. Wang, Y. Zhang, H. Zhong, Y. Chen, X. Tian, D. Li, J. Li, Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation, 342 **(2018)** 364–374.
- [43] E. Bocos, E. Alfaya, O. Iglesias, M. Pazos, M. Ángeles Sanromán, Application of a new sandwich of granular activated and fiber carbon as cathode in the electrochemical advanced oxidation treatment of pharmaceutical effluents, 151 **(2015)** 243–250.
- [44] J.A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, A. El-Ghenymy, F.J. Rodríguez-Valadez, L.A. Godínez, E. Brillas, Advanced oxidation treatment of malachite green dye using a low cost carbon-felt air-diffusion cathode, 4 **(2016)** 2066–2075.
- [45] G. Coria, T. Pérez, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava, Abatement of the antibiotic levofloxacin in a solar photoelectro-Fenton flow plant: Modeling the dissolved organic carbon concentration-time relationship, 198 **(2018)** 174–181.

- [46] T. Pérez, S. Garcia-Segura, A. El-Ghenymy, J.L. Nava, E. Brillas, Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor, 165 (2015) 173–181.
- [47] Y. Pan, X. Li, K. Fu, H. Deng, J. Shi, Degradation of metronidazole by UV/chlorine treatment: Efficiency, mechanism, pathways and DBPs formation, 224 (2019) 228–236.
- [48] A. Kaur, A.O. Ibadon, S.K. Kansal, Photocatalytic degradation of ketorolac tromethamine (KTC) using Ag-doped ZnO microplates, 52 (2017) 5256–5267.
- [49] E. Brillas, A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies, 250 (2020) 126198.
- [50] E. Brillas, A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton, 25 (2014) 393–417.
- [51] M. Esperanza Adrover, M. Pedernera, M. Bonne, B. Lebeau, V. Bucalá, L. Gallo, Synthesis and characterization of mesoporous SBA-15 and SBA-16 as carriers to improve albendazole dissolution rate, 28 (2020) 15–24.
- [52] X. Hu, L. Jia, J. Cheng, Z. Sun, Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: Preparation, characterization and adsorption mechanism, 362 (2019) 1–8.
- [53] B. Shao, Z. Liu, G. Zeng, Z. Wu, Y. Liu, M. Cheng, M. Chen, Y. Liu, W. Zhang, H. Feng, Nitrogen-Doped Hollow Mesoporous Carbon Spheres Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Direct Dual Semiconductor Photocatalytic System with Enhanced Antibiotics Degradation under Visible Light, 6 (2018) 16424–16436.
- [54] L. Zhang, T. Zhang, R. Gao, D. Tang, J. Tang, Z. Zhan, Preparation and characterization of mesoporous carbon materials of Chinese medicine residue with high specific surface areas, 55 (2016) 79–84.
- [55] H. Zhang, B. Wang, A. Feng, N. Zhang, Z. Jia, Z. Huang, X. Liu, G. Wu, Mesoporous carbon hollow microspheres with tunable pore size and shell thickness as efficient electromagnetic wave absorbers, 167 (2019) 690–699.
- [56] A.K. Hemanth Kumar, G. Ramachandran, Simple and rapid liquid chromatography method for determination of moxifloxacin in plasma, 877 (2009) 1205–1208.
- [57] M.M. Annapurna, A. Narendra, V.S. v Sevyatha, Mukthinuthalapati Mathrusri Annapurna, Angirekula Narendra, Vellanki S. V. Sevyatha, 2018 (2018) 220–224.
- [58] C. Dorn, A. Kratzer, S. Schießer, F. Kees, H. Wrigge, P. Simon, Determination of total or free cefazolin and metronidazole in human plasma or interstitial fluid by HPLC-UV for pharmacokinetic studies in man, 1118–1119 (2019) 51–54.
- [59] J. Huang, J. He, A.M. Rustum, Development and Validation of a Stability-Indicating HPLC Method for Assay of Milbemycin Oxime and Estimation of Its Related Compounds, (2021).
- [60] R. Article, A Review on Validation of RP-HPLC Method for the Simultaneous Estimation, 8 (2020) 160–172.
- [61] O. Ganzenko, C. Trelu, N. Oturan, D. Huguenot, Y. Péchaud, E.D. van Hullebusch, M.A. Oturan, Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement, 253 (2020).

- [62] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, 4 **(2016)** 762–787.
- [63] N. Taoufik, W. Boumya, F.Z. Janani, A. Elhalil, F.Z. Mahjoubi, N. barka, Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review, 8 **(2020)** 104251.
- [64] X. Da, H. Ji, Z. Zhao, R. Lan, T. Li, J. Ma, Strongly prolonged hydroxyl radical production for Fenton-like reactions: The golden touch of Cu, 213 **(2019)** 500–506.
- [65] S. Anandan, V. Kumar Ponnusamy, M. Ashokkumar, A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, 67 **(2020)** 105130.
- [66] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, 40 **(2012)** 212–229.
- [67] S. Sivri, G.E. Ustun, A. Aygun, Electrooxidation of nonylphenol ethoxylate-10 (NP10E) in a continuous reactor by BDD anodes: optimisation of operating conditions, **(2020)** 1–14.
- [68] M.G. Fernández-Aguirre, R. Berenguer, S. Beaumont, M. Nuez, A. la Rosa-Toro, J.M. Peralta-Hernández, E. Morallón, The generation of hydroxyl radicals and electro-oxidation of diclofenac on Pt-doped SnO<sub>2</sub>–Sb electrodes, 354 **(2020)** 136686.
- [69] M. Brienza, M. Mahdi Ahmed, A. Escande, G. Plantard, L. Scrano, S. Chiron, S.A. Bufo, V. Goetz, Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity, 148 **(2016)** 473–480.
- [70] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, 45 **(2011)** 2975–2984.
- [71] A. Thiam, R. Salazar, E. Brillas, I. Sirés, In-situ dosage of Fe<sup>2+</sup> catalyst using natural pyrite for thiamphenicol mineralization by photoelectro-Fenton process, 270 **(2020)**.
- [72] S.C. Azimi, F. Shirini, A. Pendashteh, Advanced oxidation process as a green technology for dyes removal from wastewater: A review, **(2020)**.
- [73] M. Malakootian, A. Shahesmaeili, M. Faraji, H. Amiri, S. Silva Martinez, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis, 134 **(2020)** 292–307.
- [74] A. Mukimin, H. Vistanty, N. Zen, Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as highly efficient and powerful treatment for complete demineralization of antibiotics, 241 **(2020)** 116728.
- [75] Y. Zhang, A. Wang, X. Tian, Z. Wen, H. Lv, D. Li, J. Li, Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell, 318 **(2016)** 319–328.
- [76] A.J. dos Santos, I. Sirés, C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant, 210 **(2018)** 1137–1144.
- [77] A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J.M. Peralta-Hernández, S. Gutiérrez-Granados, E. Brillas, Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA

- photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye, 206 **(2016)** 307–316.
- [78] Y. Chen, A. Wang, Y. Zhang, R. Bao, X. Tian, J. Li, Electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin (CIP): Formation of Fe<sup>3+</sup>-CIP chelate and its effect on catalytic behavior of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and CIP mineralization, 256 **(2017)** 185–195.
- [79] D.R.V. Guelfi, F. Gozzi, I. Sirés, E. Brillas, A. Machulek, S.C. de Oliveira, Antituberculosis drug isoniazid degraded by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes using a boron-doped diamond anode and a carbon-PTFE air-diffusion cathode, 26 **(2019)** 4415–4425.
- [80] E.J. Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, C. Arias, E. Brillas, Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe<sup>2+</sup> and dye concentrations, 171 **(2011)** 385–392.
- [81] W. Wang, Y. Li, Y. Li, M. Zhou, O.A. Arotiba, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of sulfamethazine using an active gas diffusion electrode without aeration, 250 **(2020)** 126177.
- [82] A. Wang, Y. Zhang, S. Han, C. Guo, Z. Wen, X. Tian, J. Li, Electro-Fenton oxidation of a  $\beta$ -lactam antibiotic cefoperazone: Mineralization, biodegradability and degradation mechanism, 270 **(2021)** 129486.



